E 1446

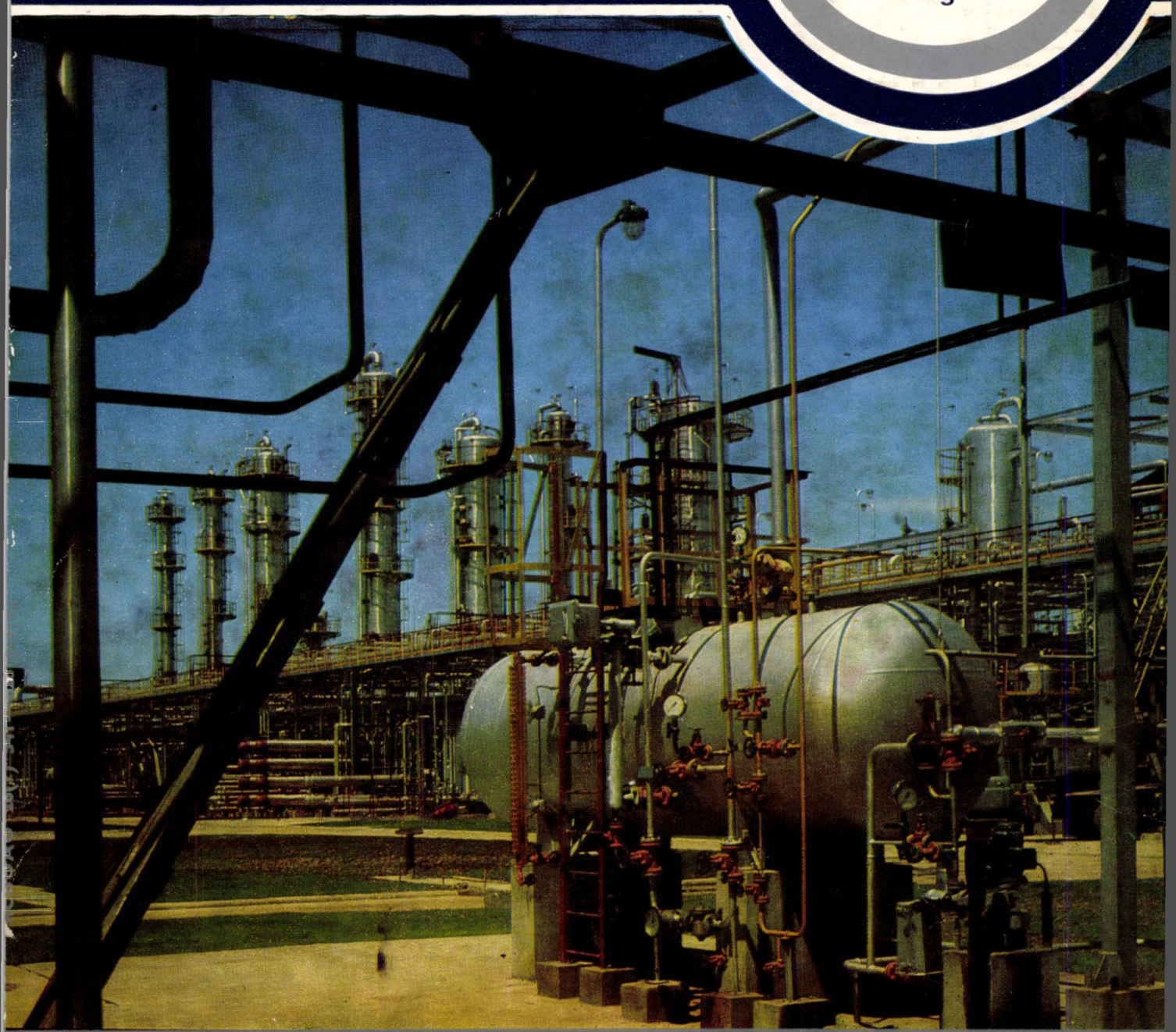
REFERÁLVA

revista de chimie

* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

R

* iulie 1975 *
7
* vol. 26 * pag. 541-628 *



* INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETARI CHIMICE * BUCURESTI-ROMANIA *

CENTRALA INDUSTRIALĂ
de
ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE - CRAIOVA

COMBINATUL CHIMIC - CRAIOVA

Telefon: 15405, 15896, 13327 Telex: 041230, 041246

PRODUCE ȘI LIVREAZĂ :

I. PRODUSE ANORGANICE

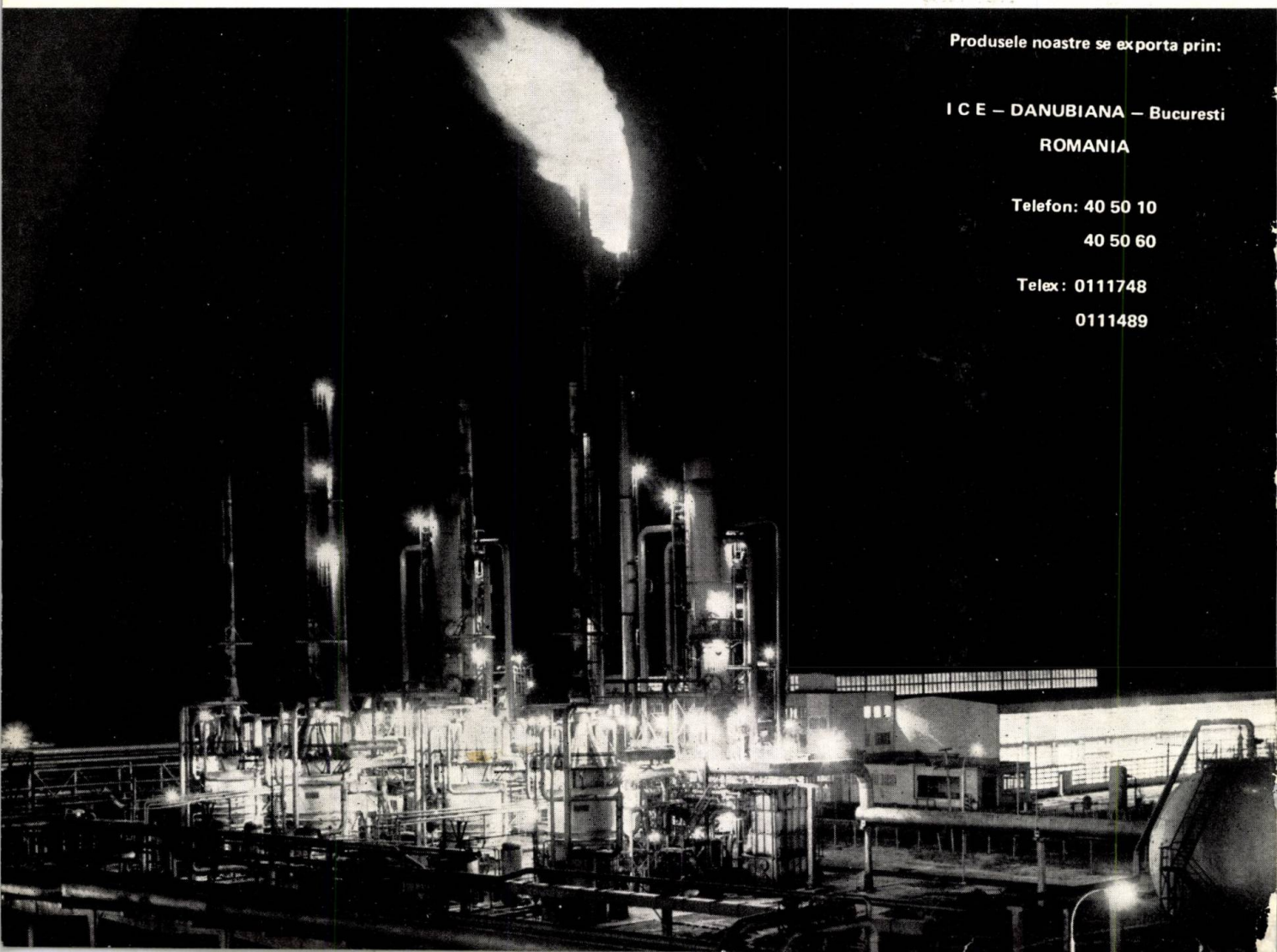
- oxigen tehnic
- oxigen lichid
- azot comprimat
- azot lichid
- bioxid de carbon lichid
- amoniac tehnic
- azotat de amoniu
- uree îngrășământ
- uree furajeră
- uree tehnică
- nitrocalcar
- îngrășăminte foliare cu conținut de microelemente
- îngrășăminte lichide complexe pentru culturi intensive

II. PRODUSE ORGANICE

- acetaldehidă
- paraacetaldehidă
- acid acetic
- butanol
- metiletilpiridină
- acid nicotinic zootehnic
- acid nicotinic farmaceutic
- acid izonicotinic
- alfa-picolină
- acetat de butil
- acetat de metil
- acetat de vinil monomer
- alcool polivinilic soluție N. 65—98
- poliacetat de vinil: sortimente plastifiate și neplastifiate

III. CATALIZATORI

- pentru conversia gazului metan
- pentru conversia oxidului de carbon
- pentru sinteza amoniacului
- pentru desulfurarea gazului metan
- pentru oxidarea bioxidului de sulf
- pentru hidrogenarea crotonaldehidei
- pentru sinteza acetatului de vinil
- pentru hidrofinarea produselor petroliere
- pentru hidrodesulfurarea distilatelor petroliere
- pentru oxidarea etilenei



Produsele noastre se exporta prin:

I C E – DANUBIANA – Bucuresti
ROMANIA

Telefon: 40 50 10
40 50 60

Telex: 0111748
0111489

revista de chimie

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

• chimie
• inginerie chimică
• utilaj chimic

iulie 1975
7
vol. 26 • pag. 541-628

G. ANDREI, GH. ŞERBAN, D. GOIDEA şi V. BICIAGĂ
Unele aspecte privind reacţia de dehidrogenare catalitică a *n*-butenelor 541

I. MUJA, GH. ANDREESCU, M. CORCIOVEI şi F. OBOGEANU
Consideraţii termodinamice şi cinetice asupra unor reacţii Diels-Alder cu participarea ciclopentadienei şi a izoprenului. I. Studiul termodinamic 545

T. SLAVE, S. JURUBIŢĂ, M. MARICA, M. CERCEL I. NIŢELEA şi A. BUTNARU
Oxidarea biochimică a sorbitei nepurificate obţinută în urma hidrogenării soluţiei de zahăr invertit 550

A. DINU şi AL. POPESCU
Instalaţie pentru măsurarea simultană a adsorbţiei gazelor şi a variaţiei conductibilităţii electrice pe catalizatori solizi 552

M. MAVRODIN-TĂRĂBÎC, I. ONACA şi I. SOLACOLU
Stabilirea valorilor optime pentru parametrii de funcţionare a unor electrozi de gaz din argint în reacţia de reducere a oxigenului 555

E. VASILESCU şi O. IOACHIMESCU
Mecanismul dizolvării anodice a fierului în soluţii apoase 560

V. NIŢU, L. ROMAN şi E. BAY
Un nou agent de luciu la nichelarea electrolitică 564

D. CONSTANTINESCU şi I. ATANASIU
Pile de combustie cu combustibil lichid. II. Electrodul de combustie. Electrozi poroşi de nichel şi de nichel cu platină 567

N. SIMA şi C. STĂNCULESCU
Conducerea cu calculator a unei coloane de fracţionare 573

R. ENE
Variaţia numărului de echilibre teoretice într-o coloană de adsorbţie 578

V. V. JINESCU şi M. PĂUNESCU
Calculul utilajului chimic la funcţionarea în regim tranzitoriu 582

M. V. POPA
Coroziunea metalelor şi a aliajelor la temperaturi ridicate 591

GR. TĂUTU
Analiza fotocolorimetrică a bromului şi a bromatului cu 2,6-diclorfenoldihidroindofenolul 596

H. NAŞCU, P. CORNEA şi Al. HOSU
Metodă de caracterizare a aderenţei gelului de silice la suport 599

G. E. BAIULESCU şi S. POPESCU
Determinarea polarografică a tebainei 603

V. TEODORESCU, C. TOMA şi T. I. DECEANU
Analiza compoziţiei şi structurii unor alchilfenoli 605

F. SĂNDESCU
Determinarea turbidităţii apei 608

M. OLARU şi M. BĂSCEANU
Determinarea aluminiului din apele industriale 612

Noutăţi pe meridiane 615

Din ţările socialiste 622

Documentare 623

Brevete 551, 572, 577, 602, 611

Frumusețe
cu ... nămol?

Da!

Nu trebuie
să așteptați
concediul.

Întreprinderea
de produse
cosmetice
„MIRAJ"
din București,
str.
Popa Nan 187
vă pune
la dispoziție
preparatele
cosmetice
originale
românești
PELOX—
extract
lichid din
nămol de
Techirghiol

- loțiune tonică
- emulsie hidratantă
- cremă emolientă de zi
- cremă emolientă de noapte
- cremă emolientă de ochi
- șampon
- spumant de baie

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI
Bd. Ion Șulea 246, București

CONTENTS

G. ANDREI, GH. ŞERBAN, D. GOIDEA, V. BICIAGĂ

Some Aspects concerning the Catalytic Hydrogenation Reaction of *n*-Butenes 541

I. MUJA, GH. ANDREESCU, M. CORCIOVEI, F. OBOGEANU

Thermodynamic and Kinetic Considerations on Certain Diels-Alder Reactions with the Participation of Cyclopentadiene and Isoprene. I. The Thermodynamic Study 545

T. SLAVE, S. JURUBIŢĂ, M. MARICA, M.ş CERCEL, I. ¡NIŢELEA, A. BUTNARU

The Biochemical Oxidation of Non-Purified Sorbite Obtained Following the Hydrogenation of Inverted Sugar Solution 550

A. DINU, AL. POPESCU

An Installation for Measuring the Simultaneous Adsorption of Gases and the Variation in the Electric Conductibility on Solid Catalysts 552

M. MAVRODIN-TĂRĂBÎC, I. ONACA, I. SOLACOLU

Establishing the Optimum Values for the Working Parameters of Some Silver Gas Electrodes in the Oxigen Reduction Reaction 555

E. VASILESCU, O. IOACHIMESCU

The Mechanism of the Anodic Dissolution of Iron in Aqueous Solutions 560

V. NIŢU, L. ROMAN, E. BAY

A New Brightening Agent in Electrolytical Nickel-Plating 564

D. CONSTANTINESCU, I. ATANASIU

Combustion Piles with Liquid Fuel. II. The Combustion Electrode. Porous Electrodes from Nickel and Nickel with Platinum 567

N. SIMA, C. STĂNCULESCU

The Direction of a Fractionating Column by Means of a Computer 573

R. ENE

Concerning the Variation in the Number of Theoretical Equilibria in an Adsorption Column 578

V.V. JINESCU, M. PĂUNESCU

The Calculus of the Chemical Equipment on Working in Transitory Regime 582

M.V. POPA

The Corrosion of Metals and Alloys at High Temperatures 591

GR. TĂUTU

The Photocolorimetric Analysis of Brome and Bromate with 2,6-Dichlorephenoldihydroindophenol 596

H. NAŞCU, P. CORNEA, AL. HOSU

A Method for Characterizing the Adherence of Silica Gel to the Support 599

G.E. BAIULESCU, S. POPESCU

The Polarographic Determination of Thebaine 603

V. TEODORESCU, C. TOMA, T. I. DECEANU

Analysing the Composition of the Structure of Some Alkylphenols 605

F. SĂNDESCU

Determining the Water Turbidity 608

M. OLARU, M. BĂSCEANU

Aluminium Determination in Industrial Waters 612

If you are interested in getting in touch with the authors please write to: Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010

СОДЕРЖАНИЕ

Г. АНДРЕЙ, Г. ШЕРБАН, Д. ГОЙДЯ, В. БИЧАГЭ

Некоторые аспекты реакции каталитического гидрирования *n*-бутенов 541

И. МУЖА, Г. АНДРЕЕСКУ, М. КОРЧОВЕЙ, Ф. ОБОДЖЯНУ

Термодинамические и кинетические соображения в связи с некоторыми реакциями Дильз-Алдер с участием циклопентадиена и изопрена 545

Т. СЛАВЕ, С. ЖУРУБИЦЭ, М. МАРИКА, М. ЧЕРЧЕЛ, И. НИЦЕЛЯ, А. БУТНАРУ

Биохимическое окисление неочищенного сорбита полученного путём гидрирования растворов инвертированного сахара 550

А. ДИНУ, АЛ. ПОПЕСКУ

Установка для одновременного измерения адсорбции газов и вариации электропроводности твёрдых катализаторов 552

М. МАВРОДИН-ТЭРЭБЫК, И. ОНАКА, И. СОЛАКОЛУ

Выявление оптимальных величин рабочих параметров газо-серебряных электродов в реакцих восстановления кислорода 555

Е. ВАСИЛЕСКУ, О. ИОАКИМЕСКУ

Механизм анодного растворения железа в водных растворах 560

В. НИЦУ, Л. РОМАН, Е. БАЙ

Новый блескообразователь для электролитного никелирования 564

Д. КОНСТАНТИНЕСКУ, И. АТАНАСИУ

Топливные элементы на жидком топливе. II. Топливный электрод. Пористые никелевые и никелево-платиновые электроды 567

Н. СИМА, К. СТЭНКУЛЕСКУ

Управление фракционной колонной при помощи электронной расчётной установки 573

Р. ЕНЕ

О вариации числа теоретических равновесий в адсорбционных колоннах 578

В. В. ЖИНЕСКУ, М. ПЭУНЕСКУ

Расчёт химического оборудования, работающего в переходном режиме 582

М. В. ПОПА

Коррозия металлов и сплавов при высоких температурах 591

ГР. ТЭУТУ

Фотоколориметрическое определение брома и бромата при помощи 2,6-дихлорфенол-дигидроидофенола 596

Х. НАШКУ, П. КОРНЯ, АЛ. ХОСУ

Метод для характеристики сцепляемости силикагеля и носител 599

Г. Е. БАЮЛЕСКУ, С. ПОПЕСКУ

Полярографическое определение тебаина 603

В. ТЕОДОРЕСКУ, К. ТОМА, Т. И. ДЕЧАНУ

Структурный анализ некоторых алкилфенолов 605

Ф. СЭНДЕСКУ

Определение мутности воды 608

М. ОЛАРУ, М. БЭСЧАНУ

Определение алюминия в промышленных водах 612

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу: Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Bucureşti, C. P. 2010

INHALT

G. ANDREI, GH. ŞERBAN, D. GOIDEA, V. BICIAGĂ
Einige Aspejte in bezug auf die katalytische Hydrierungsreaktion der n-Butane 541

I. MUJA, GH. ANDREESCU, M. CORCIOVEI, F. OBOGEANU
Thermodynamische und kinetische Erwägungen in bezug auf einige Diels-Alder-Reaktionen mit Beteiligung des Zyklopentadins und des Isoprens. I. Thermodynamische Untersuchung 545

T. SLAVE, S. JURUBIŢĂ, M. MARICA, M. CERCEL, I. NIŢELEA, A. BUTNARU
Biochemische Oxydation des, durch die Hydrierung einer Lösung invertierten Zuckers gewonnenen, nichtgereinigten Sorbits 550

A. DINU, AL. POPESCU
Analage für die Simultanmessung der Gasabsorbtion und der Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit solider Katalysatoren 552

M. MAVRODIN-TĂRĂBÎC, I. ONACA, I. SOLACOLU
Festlegung der Optimalwerte für Betriebsparameter der Gaselektroden aus Silber in der Reduktionsreaktion des Sauerstoffs 555

E. VASILESCU, O. IOACHIMESCU
Anodischer Auflösungsvorgang des Eisens in wässriger Lösung 560

V. NIŢU, L. ROMAN, E.BAY
Neuer Arbeitsstoff für elektrolytisches Vernickeln 564

D. CONSTANTINESCU, I. ATANASIU
Brennzelle mit flüssigem Brennstoff (II) Brandelektrode. Poröse Nickelelektroden und Nickelelektroden mit Platin 567

N. SIMA, C. STĂNCULESCU
Steuerung einer Fraktionierungskolonne mit Hilfe eines Rechners 573

R. ENE
Über die Variation der Anzahl theoretischer Böden in einer Absorbtionskolonne 578

V.V. JINESCU, M. PĂUNESCU
Berechnung der chemischen Ausrüstung unter den Bedingungen eines nichtstationären Betriebs 582

M.V. POPA
Korrosion der Metalle und Legierungen bei hohen Temperaturen 591

GR. TĂUTU
Photokolorometrische Analyse des Broms und Bromats mit 2,6-Dichlorphenol- Dihydroindophenols 596

H. NAŞCU, P. CORNEA, AL. HOSU
Methode zur Kennzeichnung der Haftfähigkeit des Siliziumgels auf dem Träger 599

G.E. BAIULESCU, S. POPESCU
Polarographische Bestimmung des Thebains 603

V. TEODORESCU, C. TOMA, T. I. DECEANU
Analyse der Strukturzusammensetzung von Alkylphenolen 605

F. SĂNDESCU
Bestimmung der Wassertrübung 608

M. OLARU, M. BĂSCEANU
Bestimmung des Aluminiums in den Industriewässern 612

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Bucureşti, C.P. 2010

SOMMAIRE

G. ANDREI, GH. ŞERBAN, D. GOIDEA, V. BICIAGĂ
Certains aspects concernant la réaction d'hydrogénation catalytique des *n*-butènes 541

I. MUJA, GH. ANDREESCU, M. CORCIOVEI, F. OBOGEANU
Considérations thermodynamiques et cinétiques sur certaines réactions Diels-Alder avec la participation du cyclopentadiène et de l'isoprène. I. Etude thermodynamique 545

T. SLAVE, S. JURUBIŢĂ, M. MARICA, M. CERCEL, I, NIŢELEA A. BUTNARU
L'oxydation biochimique de la sorbite non purifiée obtenue par suite de l'hydrogénation de la solution de sucre inverti 550

A. DINU, AL. POPESCU
Installation pour le mesurage simultané de l'adsorption des gaz et de la variation de la conductibilité électrique sur catalyseurs solides 552

M. MAVRODIN-TĂRĂBÎC, I. ONACA, I. SOLACOLU
Etablissement des valeurs optimales pour les paramètres de fonctionnement de certains électrodes à gaz en argent dans la réaction de réduction de l'oxygène 555

E. VASILESCU, O. IOACHIMESCU
Le mécanisme de la dissolution anodique du fer dans des solutions aqueuses 560

V. NIŢU, L. ROMAN, E. BAY
Un nouvel agent de lustre au nickelage électrolytique 564

D. CONSTANTINESCU, I. ATANASIU
Piles de combustion à combustible liquide. II. L'électrode de combustion. Electrodes poreux de nickel et de nickel et platine 567

N. SIMA, C. STĂNCULESCU
Conduite d'une colonne de rectification au moyen d'un calculateur 573

R. ENE
Concernant la variation du nombre d'équilibres théoriques dans une colonne d'adsorption 578

V.V. JINESCU, M. PĂUNESCU
Le calcul de l'outillage chimique au fonctionnement en régime transitoire 582

M.V. POPA
La corrosion des métaux et des alliages à des températures 591

GR. TĂUTU
L'analyse photocolorimétrique du brome et du bromate au 2,6-dichlore phénoldihydroindophénol 596

H. NAŞCU, P. CORNEA, AL. HOSU
Une méthode pour caractériser l'adhérence du gel de silice au support 599

G.E. BAIULESCU, S. POPESCU
La détermination polarographique de la thébaine 603

V. TEODORESCU, C. TOMA, T. I. DECEANU
L'analyse de la composition de la structure de certains alkylphénols 605

F. SĂNDESCU
Détermination de la turbidité de l'eau 608

M. OLARU, M. BĂSCEANU
La détermination de l'aluminium des eaux industrielles 612

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Bucureşti, C.P. 2010

GEORGETA ANDREI
GHEORGHE ŞERBAN
DUMITRU GOIDEA
VICTOR BICIAGĂ

Unele aspecte privind reacţia de dehidrogenare catalitică a *n*-butenelor

D.C.542.941.7:547.313.4

The dehydrogenation reaction of *n*-butenes on a catalyst of the type $Cr_2O_3-Fe_2O_3-ZnO$ was studied by variation in the reaction temperature, the volumary velocity of the *n*-butenes at the molar ratio *n*-C_4H_8/steam.
On the basis of the activity data determined experimentally by the technique of a continuous, integral reactor, in the 580–620°C interval, at volumary velocity of the *n*-butenes of 500–1400 h^{-1} and at dilution ratios of *n*-butenes with steam of 1 : 7–1 : 30, there has been presented the variation in the butadiene yield in the *n*-butene dehydrogenation reaction.

Procesul de dehidrogenare a *n*-butenelor la butadienă pe catalizatorul de oxizi de crom-fier-zinc, în prezenţa vaporilor de apă, a fost studiat destul de puţin în literatura de specialitate.

T i u r i a e v [1] a studiat cinetica acestei reacţii pe un reactor continuu, de tip integral, la temperaturi ridicate.

De asemenea a fost studiată viteza reacţiilor de transformare a butadienei pe catalizatorul industrial, într-o instalaţie integrală cu funcţionare continuă, în prezenţa vaporilor de apă, găsindu-se că cocsul format din descompunerea butadienei reacţionează cu vaporii de apă, ducînd la formarea de bioxid de carbon şi oxid de carbon [2].

Catalizatorul de crom-fier-zinc folosit în procesul de dehidrogenare a *n*-butenelor la butadienă prezintă o activitate variabilă în timpul desfăşurării reacţiei, şi din această cauză fazele de dehidrogenare alternează cu fazele de regenerare [3].

S-a arătat că procesul de formare a unei structuri cristaline stabile a catalizatorului are loc în faza de activare prin conducerea procesului în cicluri scurte de dehidrogenare şi regenerare. Imediat după regenerare, acest catalizator are o activitate scăzută. În timpul desfăşurării reacţiei de dehidrogenare, activitatea catalizatorului creşte, atinge o valoare maximă, după care continuă să scadă, datorită modificărilor de textură şi de structură care au loc în timpul acţiunii mediului de reacţie asupra catalizatorului [4].

Pe măsură ce creşte durata de funcţionare a catalizatorului, are loc o scădere continuă a activităţii, datorită micşorării suprafeţei specifice.

În literatura de specialitate nu sînt informaţii cu privire la influenţa parametrilor de lucru asupra formării butadienei în procesul de dehidrogenare a *n*-butenelor pe catalizatorul de crom-fier-zinc, în prezenţa vaporilor de apă.

Autorii lucrării şi-au propus să studieze influenţa temperaturii, a vitezei volumare de alimentare a *n*-butenelor şi a raportului molar *n*-butene/vapori de apă asupra reacţiei de dehidrogenare pe acest tip de catalizator.

Partea experimentală

Modul de lucru

Experienţele au fost efectuate într-o instalaţie continuă, pe un reactor integral (fig. 1), care cuprinde: partea de alimentare cu *n*-butene, azot pentru purjarea instalaţiei şi aer pentru regenerarea catalizatorului. Cu ajutorul unei micropompe dozatoare de gaze *3*, s-au introdus *n*-butenele la diferite viteze volumare. Formarea amestecului de *n*-butene cu vapori de apă a avut loc în evaporatorul *8*, încălzit cu ajutorul unui termostat. Prin reglarea temperaturii s-a reuşit să se antreneze vaporii de apă necesari pentru diferite rapoarte de diluţie a materiei prime.

Amestecul de *n*-butene cu vapori de apă s-a trecut în reactorul *9*, confecţionat din cuarţ cu diametrul interior de 22 mm. Încălzirea reactorului s-a făcut cu ajutorul unui cuptor *10* cu două zone de încălzire: prima zonă destinată încălzirii *n*-butenelor diluate cu vapori de apă la o temperatură mai mică de 600°C şi a doua zonă prevăzută cu un bloc de bronz, care permite reglarea temperaturii cu

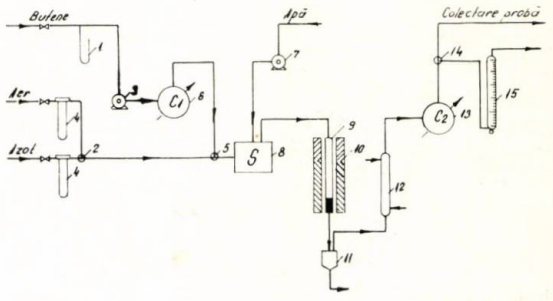


Fig. 1. Schema instalaţiei de laborator pentru dehidrogenarea *n*-butenelor la butadienă în prezenţa vaporilor de apă:
1 — manometru; *2*, *5*, *14* — robineţi cu trei căi; *3* — pompă dozatoare de gaze; *4* — flowmetru; *6*, *13* — contoare umede de gaz; *7* — pompă de lichide; *8* — saturator de apă; *9* — reactor; *10* — cuptor bloc bronz; *11* — pîlnie condensare; *12* — refrigerent; *15* — biuretă cu bulă de săpun.

± 1°C. Temperatura s-a măsurat cu ajutorul unui microtermocuplu Philips de cromel-alumel, plasat în mijlocul stratului de catalizator.

Din gazul de contact, măsurat cu ajutorul contorului 13, s-au analizat:

— hidrocarburile $C_2 - C_4$ pe un cromatograf Willy — Grede, cu detector de conductibilitate termică;

— hidrogenul, aerul și metanul, pe un aparat Yanack;

— bioxidul de carbon, cu aparatul Orsat.

În toate determinările experimentale s-au introdus în reactor 10 cm^3 catalizator $Cr_2O_3 - Fe_2O_3 - ZnO$ de granulație 2,5 × 2,5 mm, cu activitate constantă, luați din reactorul industrial după 400 h de funcționare. Suprafața specifică a catalizatorilor după metoda BET a fost de 17,47 m^2/g.

Încălzirea catalizatorului pînă la temperatura de lucru s-a făcut în prezență de aer și vapori de apă, după care are loc purjarea instalației cu gaz inert. După ce se introduc în zona de reacție *n*-butene diluate cu vapori de apă, la o anumită viteză volumară și la un anumit raport de diluție, se colectează gazul de contact în gazometre din 30 în 30 min., datele de activitate calculate reprezentînd valori medii pentru perioada respectivă.

Activitatea catalizatorului s-a urmărit timp de 5—6 ore de reacție. La începutul ciclului, activitatea crește pînă ce atinge un maxim, după care scade, în funcție de condițiile în care se desfășoară reacția de dehidrogenare (temperatură, viteză, volumară, raport molar de diluție). Regenerarea catalizatorului cu aer și vapori de apă se face pînă la dispariția totală a bioxidului de carbon din efluentul gazos, la ieșirea din reactor.

Rezultate experimentale

Pentru găsirea condițiilor optime de desfășurare a reacției de dehidrogenare a *n*-butenelor pe catalizatori de crom-fier-zinc, determinările experimentale s-au efectuat la diferite temperaturi și viteze de alimentare cu *n*-butene, folosindu-se diluție cu vapori de apă.

Vaporii de apă, ca diluant, au avantajul că, paralel cu scăderea presiunii parțiale a hidrocarburii, pot servi ca agent termic și pot fi ușor separați de produșii

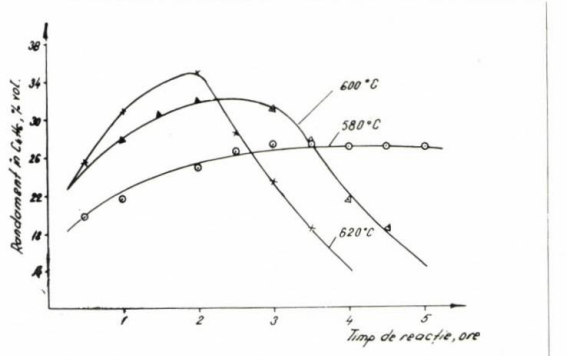


Fig. 2. Variația randamentului în C_4H_6 în funcție de temperatura de reacție la viteza volumară a *n*-C_4H_8 de 730 h^{-1} și la raportul molar de diluție de 1:10: ○ — 580°C; Δ — 600°C; × — 620°C

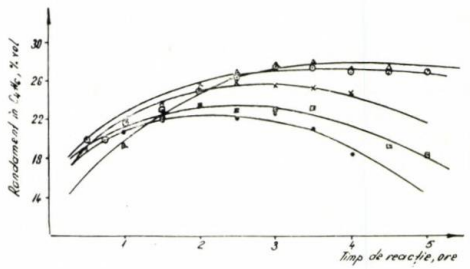


Fig. 3. Variația randamentului în C_4H_6, în funcție de viteza volumară a *n*-C_4H_8 la T = 580°C, la raportul molar de diluție 1:10.
Δ — 530 h^{-1}; ○ — 730 h^{-1}; x — 860 h^{-1}; □ — 1100 h^{-1}; ● — 1400 h^{-1}

de reacție. Pe lîngă aceasta, vaporii de apă reacționează cu depunerile de cocs de pe catalizator, prelungind durata de funcționare a catalizatorului, fără regenerarea lui.

Influența temperaturii

Experiențele s-au efectuat la 580—620°C și la vitezele de alimentare cu *n*-butene de 500—1400 h^{-1} (în condiții normale de temperatură și presiune). În figura 2 este arătată variația randamentelor în butadienă, timp de 5 ore de desfășurare a reacției la viteză volumară constantă (730 h^{-1}) și la un raport molar de diluție a *n*-butenelor cu vapori de apă de 1 : 10.

Odată cu creșterea temperaturii are loc mărirea randamentului în butadienă. La temperatura de 580°C, valoarea maximă a randamentului se atinge după 3 h, în timp ce la temperatura de 600 și 620°C, după 2—2,5 h de la începerea experienței. Acest lucru este în concordanță cu concluziile lui Liacumovich [5], care arată că odată cu ridicarea temperaturii se ating mai rapid randamentele maxime în butadienă.

După atingerea valorii maxime, scăderea randamentului este cu atît mai rapidă cu cît temperatura este mai mare.

Influența vitezei volumare

Rezultatele obținute, prezentate în figurile 3, 4 și 5, arată că la vitezele volumare de 530—1400 h^{-1} randamentele în butadienă depind de temperatura de reacție. La temperatura de 580°C pînă la 2 h de reacție nu există variații prea mari ale randamentelor în C_4H_6, la diferite viteze volumare, după care odată cu creșterea vitezei volumare de la 730 la 1 400 h^{-1} are loc micșorarea randamentelor în butadienă. După 4,5 ore de reacție, se constată o scădere a randamentului de la 28 la 15% vol. pentru viteza volumară de 1 400 h^{-1}.

La temperatura de 600 și 620°C, s-a găsit că viteza volumară optimă este de 730 h^{-1}. La vitezele volumare de 530, 860, 1 100 și 1 400 h^{-1} pentru aceste temperaturi se găsesc valori ale randamentelor în butadienă mai mici decît pentru viteza volumară de 730 h^{-1}. Cu cît viteza volumară este mai mare, cu atît scăderea randamentului în butadienă este mai puternică.

Tabelul 1

DEHIDROGENAREA *n*-BUTENELOR LA DIFERITE TEMPERATURI ŞI LA DIFERITE VITEZE VOLUMARE
RAPORT MOLAR n-C_4H_8/H_2O = 1:10

Temperatura, °C	Viteza volumară de alimentare, cu n-C_4H_8, h^{-1}	Conversie, % vol	Selectivitate, % vol	Randament, % vol
580	530	39,18	71,65	28,07
	730	31,86	86,49	27,56
	860	29,31	86,45	25,34
	1100	24,45	95,24	23,29
	1400	24,50	93,29	22,86
600	530	45,64	63,89	29,16
	730	40,88	78,76	32,20
	800	35,78	84,16	30,11
	1100	31,28	87,61	27,40
	1400	28,87	89,00	25,70
620	530	54,65	54,91	30,01
	730	46,34	75,53	35,00
	860	43,23	71,28	30,82
	1100	34,87	84,66	29,52

În tabelul 1 s-au prezentat valorile maxime ale activităţii mostrelor de catalizator obţinute la diferite temperaturi, prin variaţia vitezei volumare.

Valorile maxime pentru randamentul în butadienă s-au obţinut atunci cînd s-a lucrat la temperaturile de 580, 600, 620°C şi la viteza volumară de 730 h^{-1}.

Variaţia vitezei volumare la temperatura de 580°C duce la scăderea mai pronunţată a randamentelor maxime în butadienă. La temperatura de 620°C, aceeaşi variaţie a vitezei volumare modifică foarte puţin randamentele maxime în butadienă.

Odată cu mărirea vitezei volumare în tot intervalul de temperatură studiat s-a constatat o micşorare a conversiei totale de transformare a *n*-butenelor şi o mărire a selectivităţii reacţiei.

Influenţa gradului de diluţie a n-butenelor cu vapori de apă

Pentru a se arăta influenţa gradului de diluţie cu vapori de apă asupra procesului de dehidrogenare, s-au efectuat experienţe la 580—620°C şi la viteza volumară de alimentare cu *n*-butene de 730 h^{-1}.

Diluţia *n*-butenelor cu vapori de apă a variat la rapoarte între 1 : 7 şi 1 : 30.

La temperatura de 580°C, din figura 6 se vede că raportul optim de diluţie cu vapori de apă este de 1 : 20. Crescînd în continuare raportul molar de diluţie la 1 : 30, se constată că în acest caz se micşorează randamentul în butadienă în primele patru ore de reacţie.

Cu creşterea temperaturii la 600 şi 620°C, diluţia *n*-butenelor cu vapori de apă la raportul de 1 : 20 face ca scăderea randamentului în butadienă în timpul reacţiei să nu aibă loc atît de pronunţat ca la raportul de diluţie de 1 : 10.

De asemenea la temperaturile de 600 şi 620°C, la raportul de diluţie de 1/30, practic randamentul rămîne aproape constant de-a lungul ciclului de reacţie.

În tabelul 2 se prezintă rezultatele de activitate maxime obţinute în cazul cînd reacţia de dehidrogenare a *n*-butenelor a avut loc la viteză volumară constantă de 730 h^{-1}, temperaturile de 580, 600, 620°C şi la diferite rapoarte de diluţie a *n*-butenelor cu vapori de apă.

Tabelul 2

DATE DE ACTIVITATE MAXIMĂ OBŢINUTE LA DIFERITE RAPOARTE MOLARE DE DILUŢIE

Temperatura, °C	Raport molar *n*-butene/ vapori de apă	Conversie, % vol	Selectivitate, % vol	Randament, % vol
580	1:7	34,08	68,31	23,28
	1:10	31,86	86,49	27,56
	1:20	34,10	88,74	30,26
	1:30	30,33	93,79	28,45
600	1:7	39,12	70,38	27,53
	1:10	40,88	78,76	32,20
	1:20	39,83	85,12	33,90
	1:30	35,91	85,28	30,62
620	1:7	51,91	49,96	25,94
	1:10	46,35	75,53	35,01
	1:20	42,55	84,39	35,91
	1:30	39,59	83,91	33,25

Odată cu mărirea gradului de diluţie în tot intervalul de temperatură studiat, se micşorează conversia de transformare a *n*-butenelor şi se măreşte selectivitatea procesului.

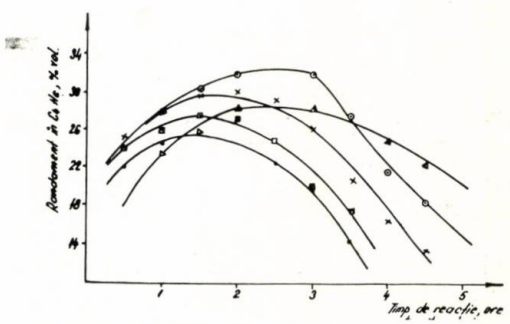


Fig. 4. Variaţia randamentului în C_4H_6 în funcţie de viteza volumară a n-C_4H_8 la T = 600°C, la raportul molar de diluţie de 1:10:
Δ — 530 h^{-1}; ○ — 730 h^{-1}; × — 860 h^{-1}; □ — 1100 h^{-1}; ● — 1400 h^{-1}

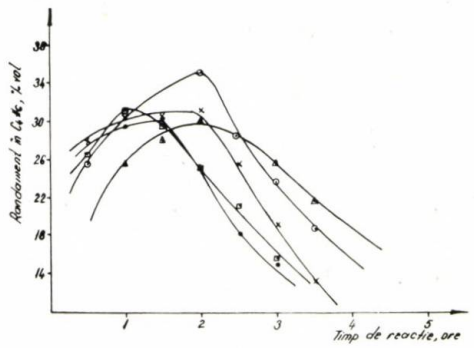


Fig. 5. Variația randamentului în C_4H_6 în funcție de viteza volumară a n-C_4H_8 la T = 620°C, la raportul molar de diluție de 1:10:
Δ — 530 h^{-1}; ○ — 730 h^{-1}; × — 860 h^{-1}; □ — 1100 h^{-1}; ● — 1400 h^{-1}

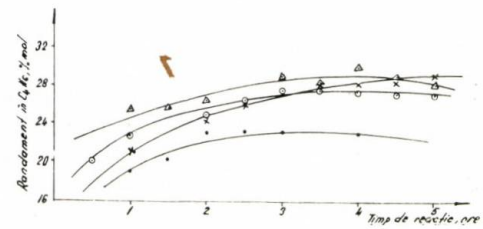


Fig. 6. Variația randamentului în C_4H_6 în funcție de raportul molar a n-C_4H_8/vapori de apă la T = 580°C, viteza volumară 730 h^{-1}:
● — 1:7; ○ — 1:10; Δ — 1:20; × — 1:30

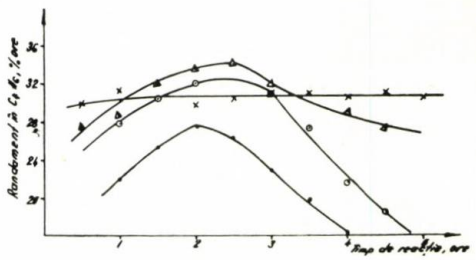


Fig. 7. Variația randamentului în C_4H_6 în funcție de raportul molar a n-C_4H_8/vapori de apă la T = 600°C, viteza volumară 730 h^{-1}:
● — 1:7; ○ — 1:10; Δ — 1:20; × — 1:30

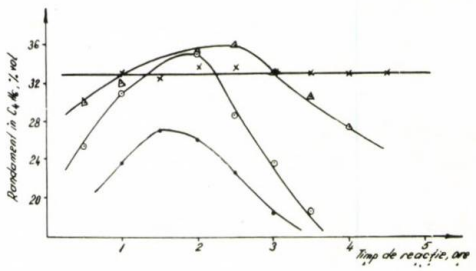


Fig. 8. Variația randamentului în C_4H_6 în funcție de raportul molar a n-C_4H_8/vapori de apă la T = 620°C, viteza volumară 730 h^{-1}:
● — 1:7; ○ — 1:10; Δ — 1:20; × — 1:30

În timp ce nu există diferențe prea mari în ceea ce privește valorile maxime ale randamentelor în butadienă pentru intervalul de temperatură și rapoartele de diluție studiate, se remarcă din figurile 4, 7, 8 că diluția cu diferite cantități de apă influențează puternic asupra duratei unui ciclu de dehidrogenare.

Din datele lui Kolobihin și ale colaboratorilor [2], rezultă că viteza de reacție a vaporilor de apă cu cocsul depinde de cantitatea de cocs format și de presiunea parțială a vaporilor de apă.

În intervalul de temperatură studiat de autori, de 560—600°C, reacția vaporilor de apă cu cocsul se desfășoară în domeniul de difuziune.

Concluzii

1. Desfășurarea procesului de dehidrogenare a n-butenelor în prezența catalizatorilor de crom-fier-zinc este puternic influențată de temperatura de lucru, de viteza de alimentare cu n-butene și de gradul de diluție a n-butenelor cu vapori de apă.

2. Cu cît temperatura de reacție este mai mare, cu atît se atinge mai repede valoarea maximă a randamentului în butadienă, care scade însă rapid.

3. Variația randamentelor în butadienă în funcție de viteza de alimentare cu n-butene depinde de temperatura de reacție.

S-a găsit că viteza volumară optimă este 730 h^{-1} în tot intervalul de temperatură studiat. O viteză volumară mai mare de 730 h^{-1} duce la micșorarea randamentelor în butadienă pe întregul ciclu de reacție.

4. Diferite rapoarte molare de diluție a n-butenelor cu vapori de apă influențează randamentele în butadienă în mod diferit, în funcție de temperatura de reacție:

— la o temperatură mai mică (580°C), în cazul unui raport molar de diluție de 1 : 30, are loc micșorarea randamentului în butadienă în primele 4 ore de reacție;

— la temperaturile de 600—620°C, folosirea raportului de diluție de 1 : 20 duce la mărirea randamentelor în butadienă pe întregul ciclu de reacție, față de cazul cînd s-a folosit raportul molar de 1 : 10.

De asemenea, în cazul diluției n-butenelor cu vapori de apă, la raportul 1 : 30, randamentul în butadienă se menține la o valoare destul de ridicată pe întregul ciclu de reacție.

Bibliografie

1. Tiuriaev, I. Ia și Kolobihin, V. A., Kinetika i Kataliz, II, nr. 3, 1961, p. 429.
2. Kolobihin, V. A. și Tiuriaev, I. I., J. Fiz. Him., 35, nr. 4, 1961, p. 776.
3. Buianov, R. A., Andrushkevich, M. M. și Karakchiev, Kinetika i Kataliz, 6, nr. 6, 1965, p. 1 069.
4. Shardin, L. P., Buianov, R. A. și Kefeli, L. M., Kinetika i Kataliz, 8, nr. 2, 1967, p. 410.
5. Liacumovich, A. G., Gunhin, N. S. și Rutman, B. I., Himichescaia promishlennost, nr. 7, 1965, p. 58.

▲ ▲ ▲

ILIE MUJA
GHEORGHE ANDREESCU
MIRCEA CORCIOVEI
FLORICA OBOGEANU

Considerații termodinamice și cinetice asupra unor reacții Diels-Alder cu participarea ciclopentadienei și a izoprenului

I. Studiul termodinamic

D.C.541.124:547.72

A calculus method for the main thermodynamic functions for the bicyclic compounds resulting from the Diels — Alder reactions with cyclopentadiene — isoprene is presented. These allowed to estimate the thermic effects and the equilibrium constants of the dimerization and codimerization cyclopentadiene — isoprene.

Separarea izoprenului și a ciclopentadienei din fracțiunea C_5 de piroliză este însoțită de reacții chimice. Aceste hidrocarburi dienice participă cu ușurință la reacții de dimerizare și codimerizare, prin simpla încălzire (în absența catalizatorilor sau a luminii). La rîndul lor, produsele rezultate din aceste reacții se pot descompune tot sub acțiunea temperaturii, ducînd la ciclopentadienă și izopren.

Din aceste reacții, numai reacția de dimerizare a ciclopentadienei este utilă procesului de separare a acestor monomeri din fracțiunea C_5. Prezența reacțiilor de codimerizare duce la realizarea unor randamente inferioare de separare a acestor hidrocarburi dienice.

În scopul găsirii soluțiilor tehnologice care să permită promovarea reacției de dimerizare a ciclopentadienei, pe de o parte, și al evitării reacțiilor de codimerizare, pe de altă parte, s-a considerat necesară realizarea unor cercetări cinetice și termodinamice asupra acestor reacții.

1. Efectele termice ale reacțiilor de dimerizare, codimerizare și monomerizare

Principalele funcțiuni termodinamice necesare evaluării posibilităților termodinamice de desfășurare a acestor reacții au fost estimate cu ajutorul metodelor de grup elaborate de B e n s o n [1] și S o u d e r s [2].

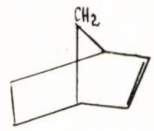
În cazul sistemelor ciclice și policiclice, lipsesc datele pentru C_p^0, nefiind posibilă calcularea mărimilor ΔH_T^0 și ΔS_T^0 cu relațiile:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{T_0}^0 + \int_{T_0}^{T} (\Delta C_p^0)\, dT$$
$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{T_0}^0 + \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_p^0}{T}\, dT \qquad (1)$$

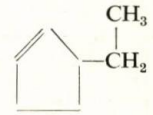
Utilizarea metodelor de estimare pentru C_p^0 existente în momentul de față, neglijîndu-se corecțiile atribuite sistemelor ciclice și biciclice, duce la erori mari.

Aditivitatea incrementilor de grup a permis calcularea valorilor ΔH_{298}^0 și ΔS_{298}^0 pentru participanții la reacțiile de dimerizare și codimerizare, în starea de gaz ideal.

Estimarea căldurilor de formare $(H_{f\,298}^0)$ și a entropiilor de formare $(S_{f\,298}^0)$ pentru participanții la aceste reacții s-a realizat prin analiza comparativă a sistemelor biciclice avînd punte metilenică, cu izomerii corespunzători cu lanț deschis. Importantă este studierea 2,1,2-bicicloheptenei și a 2,1,2-biciclohepta nului. Căldurile și entropiile de formare a acestor sisteme ciclice au fost calculate prin cele două metode, pornind de la etilciclopentenă și etilciclopentan.



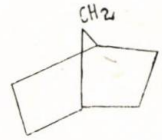
2,1,2-biciclohepten ă



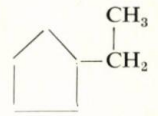
etilciclopentenă

$\overline{\Delta H_f^0} = -3{,}8$ kcal/mol

$\overline{\Delta S_f^0} = 88{,}2$ cal/mol grad.



2,1,2-biciclohepta n



etilciclopentan

$\overline{\Delta H_f^0} = -29{,}85$ kcal/mol

$\overline{\Delta S_f^0} = 92$ cal/mol grad.

Pe baza valorilor funcțiilor termodinamice astfel calculate se pot estima funcțiile termodinamice ale sistemelor biciclice cu ajutorul relațiilor:

$$\Delta H_{298}^0 = \overline{\Delta H}_{298}^0 + E_s$$
$$\Delta S_{298}^0 = \overline{\Delta S}_{298}^0 + \psi \qquad (2)$$

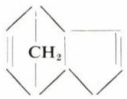
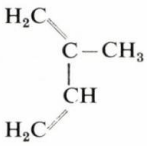
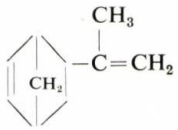
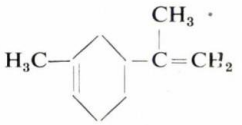
în care:

E_s este energia de stabilizare a sistemelor ciclice și biciclice;

ψ — corecție pentru formarea biciclurilor.

Tabelul 1

CĂLDURILE ŞI ENTROPIILE DE FORMARE A PARTICIPANŢILOR LA REACŢIILE DE DIMERIZARE ŞI CODIMERIZARE

Hidrocarbura	Formula chimică	H^0_{298} kcal/mol^{-1}	S^0_{298} cal/mol^{-1} grad^{-1}
Ciclopentadiena		31,8 [5]	65,6 [5]
Diciclopentadiena		42,2 [5]	86,8
Izopren		18,1 [6]	75,44 [6]
Codimer A		24,25	103
Codimer B		16,6	96,3
Diizopren		1,20	109,7

Benson [3] a găsit pentru ψ valoarea $\psi = -4{,}9$ corespunzătoare pierderii unei rotaţii caracteristice a inelului C_5. În cazul biciclohepteneі, este necesar a se lua valoarea $2 \times (-4{,}9)$, deoarece prin formarea punţii $-CH_2-$ se pierd două rotaţii caracteristice inelului C_5:

$$\Delta S^0_{298} = 88{,}2 - 9{,}8 = 78{,}4 \text{ cal/mol. grad.}$$

Termenul de energie de deformare sau stabilizare are un înţeles relativ, raportîndu-se la o stare relativă, căreia îi este arbitrar atribuită deformarea zero. Energia de stabilizare în acest caz reprezintă diferenţa dintre valoarea H^0_f observată şi valoarea H^0_f calculată prin metodele de grup.

Astfel, de la căldura de formare a biciclohepteanului găsită experimental (—8 kcal) [3] şi de la valoarea estimată prin calcul, a rezultat energia de stabilizare a acestui ciclu:

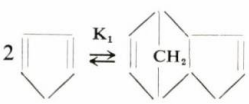
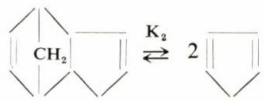
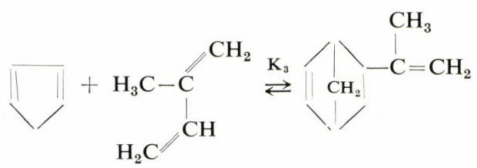
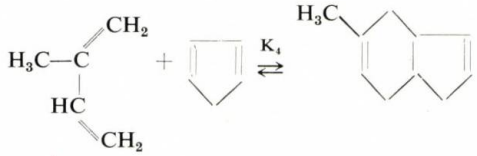
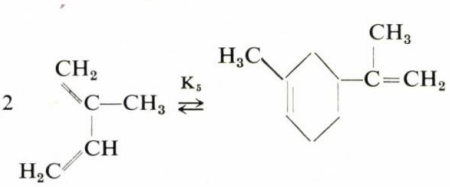
$$E_S = -8 + 29{,}8 = 21{,}8 \text{ kcal}$$

De la căldura de formare de 20,6 kcal a biciclohepteneі găsită experimental din reacţia ciclopentadienei cu etilena [4], s-a calculat energia de stabilizare a acestui ciclu:

$$E_S = 20{,}6 + 3{,}0 = 23{,}6 \text{ kcal}$$

Alături de energia de stabilizare (23,6 kcal) a biciclohepteneі trebuie luată în considerare şi o energie de stabilizare ca urmare a realizării ciclului hidrindenic, a cărei valoare s-a găsit a fi de 0,82 kcal.

Tabelul 2

Reacţia	ΔH^0_{298} kcal. mol^{-1}	ΔS^0_{298} cal. mol^{-1} grad^{-1}
(R_1) 	−21,4	−44,4
(R_2) 	21,4	44,4
(R_3) 	−25,65	−38
(R_4) 	−33,29	−44,7
(R_5) 	−35	−41,18

Tabelul 3

ENERGIILE LIBERE GIBBS ALE REACȚIILOR DE DIMERIZARE, CODIMERIZARE ȘI MONOMERIZARE, kcal

T, °K	ΔG_r^0; kcal. mol^{-1}				
	dimerizare		codimerizare		Reacția de monomerizare a diciclopentadienei
	la diciclopentadienă	la diizopren	la codimer A	la codimer B	
300	−8,08	−22,6	−14,25	−19,88	8,08
400	−3,64	−18,5	−10,45	−15,41	3,64
450	−1,42	—	− 8,55	−13,19	1,42
475	−0,31	—	− 7,79	−12,29	0,31
500	+0,80	−14,4	− 6,65	—	−0,80
550	+3,02		− 4,75	− 9,94	−3,02
600	+5,24	−10,2	− 2,85	− 6,47	−5,24
650	—		− 0,95	− 4,19	
700	+9,68	− 6,2	+ 0,95	− 2,0	−9,68
725	—	—	—	− 0,89	—
750	—	—	—	0,21	—
800	14,1	− 2,1	4,75	2,47	−14,1

În tabelul 1 sînt prezentate căldurile și entropiile de formare estimate prin această metodă.

În tabelul 2 sînt prezentate efectele termice ale reacțiilor Diels-Alder și retro-Diels-Alder calculate cu ajutorul regulii lui Hess.

Din datele prezentate în acest tabel rezultă exotermicitatea reacțiilor Diels-Alder. Dintre acestea, mai exotermă este reacția de dimerizare a izoprenului, urmată de reacția de codimerizare la codimer B, iar cea mai puțin exotermă este reacția de dimerizare a ciclopentadienei.

2. Energiile libere Gibbs de reacție

Pentru calculul energiilor libere de reacție s-a utilizat ecuația:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\ \Delta S^0 \qquad (3)$$

În tabelul 3 sînt prezentate variațiile energiilor libere Gibbs cu temperatura, pentru reacțiile de dimerizare, codimerizare și monomerizare.

Temperaturile la care aceste reacții sînt în starea de echilibru s-au calculat prin rezolvarea ecuației (3) în raport cu T, impunîndu-se condiția $\Delta G^0 = 0$. Aceste temperaturi sînt:

- dimerizare ciclopentadienă 483°K
- dimerizare izopren 854°K
- codimerizare ciclopentadienă-izopren la codimer A 673°K
- codimerizare ciclopentadienă-izopren la codimer B 745°K

3. Constantele de echilibru și variația lor cu temperatura

Constantele de echilibru al reacțiilor de dimerizare, codimerizare și monomerizare au fost calculate din energiile libere Gibbs de reacție, folosind relația:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G_r^0}{2{\cdot}3\,RT} \qquad (4)$$

În tabelul 4 sînt prezentate constantele de echilibru al acestor reacții, pentru temperaturi cuprinse în intervalul 300—1000°K.

Constantele de echilibru al reacțiilor de dimerizare și codimerizare scad odată cu creșterea temperaturii (reacții exoterme), spre deosebire de constantele de echilibru al reacțiilor de monomerizare, care cresc odată cu creșterea temperaturii (reacții endoterme). Din datele prezentate în tabelul 4 se constată o diferențiere a acestor reacții în ceea ce privește variația constantelor de echilibru cu temperatura. Din acest punct de vedere se poate face o delimitare a intervalului de temperatură în care aceste reacții pot fi considerate ca ireversibile (valori mari ale constantelor de echilibru). Astfel, în timp ce echilibrul reacției de dimerizare a ciclopentadienei este complet deplasat spre dreapta pînă la temperatura de 400°K ($P = 1$), reacțiile de codimerizare sînt ireversibile pînă la 550°K (codimer A) și, respectiv, 600°K (codimer B).

Diferențierea reacțiilor de codimerizare și monomerizare la diferite temperaturi rezultă și din reprezentarea grafică a logaritmului constantelor de echilibru (log Kp) cu inversul temperaturii $\left(\frac{1}{T}\right)$ (fig. 1). Această dependență este redată de linii drepte avînd coeficienți unghiulari diferiți, caracteristici fiecărei reacții.

4. Testarea valabilității metodei de calcul

Verificarea gradului de aproximare a metodei de estimare folosită la aceste reacții s-a realizat cu aju-

Tabelul 4

DEPENDENȚA DE TEMPERATURĂ A CONSTANTELOR DE ECHILIBRU AL REACȚIILOR DE DIMERIZARE, CODIMERIZARE ȘI MONOMERIZARE (P = 1 atm)

T, °K	Reacția de dimerizare la DCPD		Reacții de codimerizare				Reacții de monomerizare la CPD	
			codimer A		codimer B			
	lg K_p	K_p	lg K_p	K_p	lg K_p	K_p	lg K_p	K_p
300	5,84	$7{,}0\cdot10^{5}$	10,3	$2{,}06\cdot10^{10}$	14,3	$2{,}45\cdot10^{14}$	−5,84	$1{,}18\cdot10^{-6}$
325	4,657	$4{,}5\cdot10^{4}$	8,88	$7{,}7\cdot10^{8}$	12,53	$3{,}43\cdot10^{12}$	−4,65	$2\cdot10^{-5}$
350	3,63	$4{,}3\cdot10^{3}$	7,66	$4{,}6\cdot10^{7}$	10,95	$8{,}85\cdot10^{10}$	−3,68	$2{,}3\cdot10^{-4}$
400	1,97	94,6	5,68	$4{,}70\cdot10^{5}$	8,36	$2{,}32\cdot10^{8}$	−1,97	$1{,}05\cdot10^{-2}$
425	1,29	19,6	4,85	$7{,}14\cdot10^{4}$	7,30	$2{,}00\cdot10^{7}$	−1,29	$5{,}09\cdot10^{-2}$
450	0,685	4,84	4,12	$1{,}33\cdot10^{4}$	6,35	$2{,}28\cdot10^{6}$	−0,68	$2{,}06\cdot10^{-1}$
475	0,141	1,385	3,47	$2{,}9\cdot10^{3}$	5,58	$3{,}25\cdot10^{5}$	−0,14	$7{,}26\cdot10^{-1}$
500	−0,347	$4{,}5\cdot10^{-1}$	2,89	$7{,}72\cdot10^{2}$	4,75	$5{,}69\cdot10^{4}$	0,35	2,22
525	−0,790	$1{,}62\cdot10^{-1}$	2,35	$2{,}27\cdot10^{2}$	4,06	$1{,}15\cdot10^{4}$	0,795	6,16
550	−1,19	$6{,}4\cdot10^{-2}$	1,875	75,1	3,44	$2{,}75\cdot10^{3}$	1,195	15,5
575	−1,56	$2{,}75\cdot10^{-2}$	1,43	27,6	2,87	$7{,}4\cdot10^{2}$	1,56	36,3
600	−1,92	$1{,}27\cdot10^{-2}$	1,035	10,7	2,35	$2{,}19\cdot10^{2}$	1,89	78,7

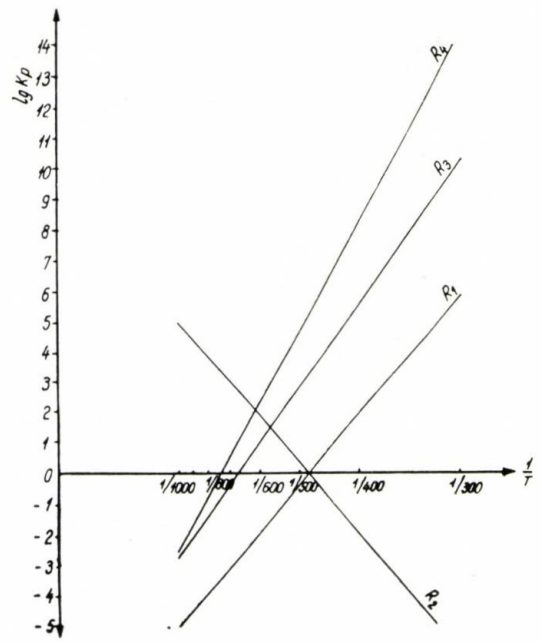


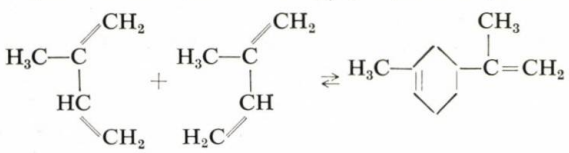
Fig. 1. Dependența de $\frac{1}{T}$ a logaritmului constantelor de echilibru pentru reacțiile de dimerizare (R_1), monomerizare (R_2) și codimerizare ($R_3 - R_4$).

torul căldurilor specifice (C_p). S-a ales reacția de dimerizare a izoprenului la diizopren, deoarece sînt raportate în literatura de specialitate toate datele necesare. Metoda (II) pentru calculul echilibrului acestei reacții s-a bazat pe dezvoltarea ecuației polinomiale pentru călduri specifice:

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3 \qquad (5)$$

R i h a n i [7] a tabelat valorile contribuțiilor a, b, c, și d pentru fragmentele structurale parafinice, olefinice, aromatice și pentru corecțiile atribuite formării de cicluri.

De la aceste contribuții de grup s-a calculat direct variația căldurii specifice $\Delta C_{p_r}^0$ pentru reacția:



$$\Delta C_{p_r}^0 = -C_{p\,C=CH_2}^0 - 2\,C_{p\,-CH=CH_2}^0 + C_{p\,>C=CH-}^0 + 3C_{p\,-CH_2-}^0 + C_{p\,-\underset{|}{CH}}^0$$

După efectuarea operațiilor rezultă:

$$\Delta C_{p_r} = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta dT^3$$

$$\Delta C_{p_r} = -11{,}972 + 4{,}63 \cdot 10^{-2}\,T - 0{,}4074 \cdot 10^{-4}T^2 + 0{,}011715 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 \qquad (6)$$

Conform legii lui Kirchhoff, prin integrarea relației (7) se obține ecuația polinomială:

$$\Delta H_T = \int_0^T \Delta C_{p_r}^0\,dT = Co + \Delta aT + \frac{1}{2}\,\Delta bT^2 + \frac{1}{3}\,\Delta cT^3 + \frac{1}{4}\,\Delta dT^4 \qquad (7)$$

$$\Delta H_T = -33148{,}54 - 11{,}972\,T + \frac{1}{2} \cdot 4{,}63 \cdot 10^{-2}T^2 - \frac{1}{3}\,0{,}4074 \cdot 10^{-4}T^3 + \frac{1}{4} \cdot 0{,}011715 \cdot 10^{-6}T^4$$

Valoarea constantei de integrare C_0 a rezultat din rezolvarea polinomului (7) pentru temperatura de 298°K, înlocuindu-se ΔH_{298}^0 cu valoarea — 35 000 cal. ($C_0 = -133148$ cal).

Dependența de temperatură a constantn cde echilibru rezultă din integrarea relației (8), în care ΔH_T este substituit prin polinomul (7):

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2} \qquad (8)$$

$$\lg K_p = I_0 - \frac{C_0}{2{,}3\,RT} + \frac{\Delta a \cdot \lg T}{R} + \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta bT}{2{,}3\,R} + \frac{1}{3}\,\frac{\Delta cT^2}{2.2{,}3\,R} + \frac{1}{4} \cdot \frac{\Delta dT^3}{3 \cdot 2{,}3\,R} \qquad (9)$$

Valoarea constantei de integrare I_0 a rezultat din rezolvarea polinomului, pentru temperatura de 300°K, substituindu-se lg K_p 300 cu valoarea 16,6 ($I_0 = 5{,}941$).

În tabelul 5 sînt prezentate valorile lg K_p pentru diferite temperaturi, obținute prin ambele metode de estimare.

Se constată erori care variază în limitele + 0,15 ($T = 400$°K) și — 0,14 (900°K).

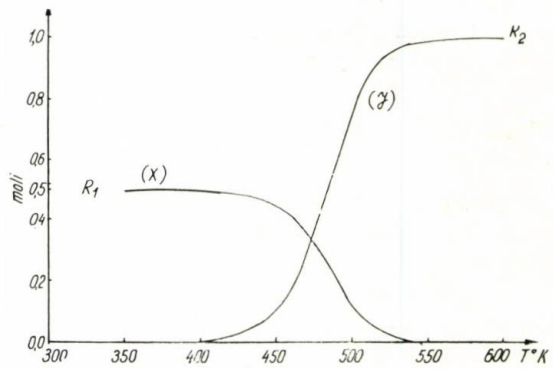


Fig. 2. Variația cu temperatura a numărului de moli de diciclopentadienă (x) și ciclopentadienă (y) format la echilibru din reacțiile de dimerizare-monomerizare ($P = 1$)

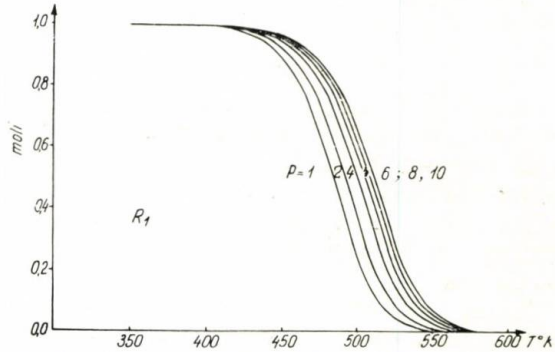


Fig. 3. Influența presiunii asupra variației cu temperatura a numărului de moli de diciclopentadienă format în reacția de dimerizare a 2 moli de ciclopentadienă.

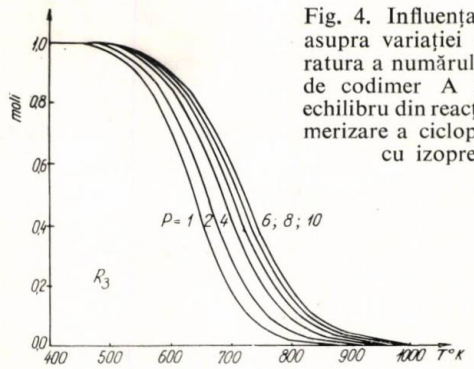


Fig. 4. Influența presiunii asupra variației cu temperatura a numărului de moli de codimer A format la echilibru din reacția de codimerizare a ciclopentadienei cu izopren.

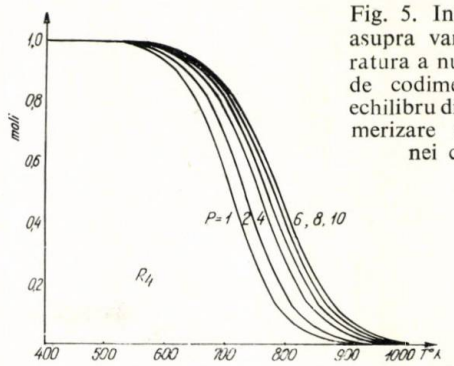


Fig. 5. Influența presiunii asupra variației cu temperatura a numărului de moli de codimer B format la echilibru din reacția de codimerizare a ciclopentadienei cu izopren.

Tabelul 5

TESTAREA VALABILITĂȚII METODEI DE CALCUL AL ECHILIBRULUI REACȚIEI DE DIMERIZARE A IZOPRENULUI (I) CU METODA DE CALCUL VAN'T HOTT (C_{p_r}) (II)

Metoda		400	450	500	550	600	650	700	750	800	900
I	lg *Kp*	10,2	8,05	6,3	4,92	3,77	2,75	1,93	1,12	0,55	−0,5
II	lg *Kp*	10,046	8,10	6,43	4,88	3,85	2,75	1,99	1,05	0,53	−0,36
Eroare I−II		+0,15	−0,05	−0,13	0,04	0,12	0	0,06	0,06	0,02	−0,14

În intervalul de la 450 la 800°K erorile sînt mult mai mici, ceea ce indică faptul că și metoda I, utilizată pentru calculul echilibrelor reacțiilor de dimerizare, codimerizare și monomerizare, duce la rezultate avînd un grad de aproximare satisfăcător.

5. Dependența de temperatură și de presiune a compozițiilor molare la echilibru

Constantele de echilibru al reacțiilor de dimerizare și codimerizare exprimate în termeni de fracții molare sînt:

$$K_1 = \frac{x(2-x)}{4(1-x)^2 \cdot P}\ ;\ K_{3,4} = \frac{x(2-x)}{(1-x)^2 \cdot P} \qquad (10)$$

Calculul randamentelor la echilibru în jurul unității pentru ciclopentadiena formată din reacția de monomerizare a 0,5 moli diciclopentadienă ($P = 1$) a rezultat din rezolvarea ecuațiilor:

$$K_2 = \frac{2y}{\sqrt{1-y^2}} \left(K_1 = \frac{\sqrt{x(2-x)}}{2(1-x)} \text{ și } x = 1 - y \right) \qquad (11)$$

$$K_1 \cdot K_2 = 1$$

În figura 2 este redată variația cu temperatura ($P = 1$) a fracțiilor molare de diciclopentadienă (x) și de ciclopentadienă (y). Din această reprezentare rezultă realizarea unor randamente maxime (100% moli) în diciclopentadienă pînă la $T = 420$°K ($P = 1$), în timp ce la $T \geqslant 550$°K în sistem există numai ciclopentadienă.

Influența pe care o exercită presiunea asupra variației cu temperatura a numărului de moli de diciclopentadienă rezultați din dimerizare a 2 moli de ciclopentadienă este redată în figura 3. Se observă efectul favorabil pe care îl exercită creșterea presiunii totale asupra randamentului de diciclopentadienă. Astfel, la 10 atm, pentru $T = 500$°K, randamentul crește de la 25% moli la $P = 1$ atm, la 65% moli. Creșterea presiunii favorizează și reacțiile de codimerizare. În figurile 4—5 se prezintă influența acestui parametru asupra echilibrului reacțiilor de codimerizare a ciclopentadienei cu izoprenul.

6. Concluzii

S-a elaborat o metodă de calcul al echilibrelor chimice pentru reacțiile de dimerizare, codimerizare și monomerizare. Cu toate dificultățile care se ivesc la estimarea funcțiilor H_f^0 și S_f^0 cu ajutorul metodei de grup elaborată de Benson, gradul de aproximare este incomparabil mai bun față de alte metode de grup. Metoda elaborată poate fi extinsă pentru estimarea funcțiilor termodinamice și la alte sisteme ciclice și biciclice.

S-a evidențiat diferențierea termodinamică a reacțiilor de dimerizare, codimerizare și monomerizare. Reacțiile de dimerizare și codimerizare sînt exoterme, constantele de echilibru și, respectiv, randamentele la echilibru scad cu creșterea temperaturii. Creșterea presiunii totale este favorabilă echilibrului termodinamic al acestor reacții.

S-au evidențiat intervalele de temperatură în care echilibrul chimic al acestor reacții este deplasat în direcția formării produselor de reacție.

Bibliografie

1. * * * Calcule și probleme de chimie fizică, II, Ed. tehnică, București 1962, p. 53.
2. Janz, G. J., Thermodynamic Properties of Organic Compounds, Academic Press, New-York, 1967
3. Benson, Thermochemical Kinetics, Academic Press, New York, 1968.
4. Rogers, J., The Journal of Phys. Chem. **76**, nr. 1, 1972, p. 106.
5. Trunbull, A. G., Aust. J. Chem. **21**, nr. 3, 1965, p. 1 789.
6. * * * Handbook of Chemistry and Physics, 44 th Edition Chem. Rubber Publishing, Co, 1962—63.
7. Rihani, D. N., Ind Eng. Chem. Fundamentals, **4**, 1965, p. 17

◇ ◇ ◇ ◇

TEODOR SLAVE
SILVIA JURUBIȚĂ
MILENA MARICA
MARIA CERCEL
ION NIȚELEA
AUGUSTINA BUTNARU

Oxidarea biochimică a sorbitei nepurificate obținută în urma hidrogenării soluției de zahăr invertit

D.C.542.941 :547.458.2

One of the production phases of vitamin C, in which sorbose is obtained, namely the biochemical oxidation of a solution of sorbitol and mannitol which proceeds from saccharose inverting and after that the hydrogenation of the invert sugar solution, is carried out with the help of the enzymatic system of a specific bacterium. Acetobacter suboxydans ATCC 621, in precisely determined operating conditions. The by-product, fructose, is discharged by fermentation with *Saccharomyces carlsbergensis*. In the joint culture, between the two microorganisms cultivated together, are generated antagonism phenomena which hinder the normal development of the culture.

Oxidarea biochimică a soluției de sorbită și manită provenită din invertirea zaharozei și hidrogenarea soluției de zahăr invertit în prezență de Nichel — Raney, catalizator, reprezintă o singură fază din procesul de fabricare a vitaminei C.

Oxidarea biochimică a soluției de sorbită și manită s-a realizat cu ajutorul sistemului enzimatic al unei bacterii specifice: *Acetobacter suboxydans*, în condiții de lucru precis determinate.

S-a plecat de la zaharoză, materie primă cu un grad de puritate corespunzător (99,6%). Pentru aceasta, zaharoza necesită o hidroliză în prezență de acizi, în urma căreia legătura dicarbonilică se rupe, molecula de zaharoză fiind desfăcută într-o moleculă de D-glucoză și o moleculă de D-fructoză. Supunînd soluția de zahăr invertit la hidrogenare, D-glucoza se transformă în D-sorbitol, iar D-fructoza se transformă în părți egale, în D-sorbitol și D-manitol, astfel, că, în final, aproximativ 75% din zaharoza inițială este transformată în D-sorbitol și numai 25% în D-manitol. Manitolul rezultat astfel trebuie îndepărtat din amestec. Pentru aceasta, amestecul de sorbită și manită (3 : 1) se supune oxidării biochimice, realizată cu o cultură mixtă, formată dintr-o bacterie (*Acetobacter suboxydans* ATCC 621) și o drojdie (*Saccharomyces carlsbergensis*) în urma căreia, *Acetobacter suboxydans* transformă D-sorbitolul în L-sorboză și D-manitolul în D-fructoză. Fructoza este eliminată din mediu, prin fermentare cu *Saccharomyces carlsbergensis*, carenu atacă sorboza.

S-au studiat condițiile de lucru, mediile de cultură, condițiile de dezvoltare, caracteristicile culturii, precum și întreținerea și antrenarea tulpinilor arătate.

De asemenea, s-au studiat condițiile de obținere a unui bun material de însămînțare, știind că acesta este unul dintre principalii factori de care depinde o fermentație.

Cantitatea de inocul de *Acetobacter suboxydans* necesară a fost de 5%. Inoculul a fost folosit după 24 de ore de dezvoltare sub agitare, la temperatura de +31°C, după verificarea sa microscopică și dozarea chimică a zahărului reducător.

În cazul *Saccharomyces*, încercările efectuate au arătat că:

.— inoculul dezvoltat 48 h la agitator este mai viguros și dă rezultate mai bune;

— cantitatea de 10% inocul este mai avantajoasă decît procentul de 5%, aceasta ținînd cont de faptul că *Saccharomyces* va fi introdus în mediul de fermentație în care anterior s-a dezvoltat un alt microorganism.

Studiul fermentației duble

Pentru cercetarea comportării microorganismelor în condițiile culturii mixte și punerea la punct a metodei de lucru, mediul de cultură folosit a fost însămînțat cu *Acetobacter suboxydans*. Cînd randamentul de zahăr reducător a fost de 80—90%, ceea ce corespunde cu sfîrșitul fazei de multiplicare exponențială a celulelor bacteriene sau cu faza staționară, lichidul de fermentație s-a însămînțat cu inocul de *Saccharomyces carlsbergensis*, cultura fiind menținută în aceleași condiții de temperatură, agitare, aerare. Se observă imediat frînarea dezvoltării primei culturi, fermentația continuînd apoi cu cultura de *Saccharomyces carlsbergensis*. Dozarea chimică a zahărului reducător arată că acesta rămîne constant la o anumită cantitate, ce corespunde sorbozei realizată de *Acetobacter suboxydans*, din sorbită. Cromatografic, se evidențiază apoi disparația fructozei în maximum 48 h de fermentație cu drojdie.

Literatura arată că în cazul culturilor mixte, între cele două microorganisme cultivate împreună se creează fenomene de antagonism, care frînează dezvoltarea normală a culturii.

În cazul nostru, frînarea dezvoltării culturii de *Acetobacter*, în momentul adăugării inoculului de

drojdie, se datorește fenomenului de inhibiție prin feed-back, de la drojdie la bacterie, mai precis echipamentul enzimatic cu care vine inoculul de drojdie, necesar în cea de-a doua treaptă a fermentației, inhibă enzimele care catalizează prima treaptă a fermentației, efectuată de *Acetobacter*.

Fenomenul a fost pus în evidență mai bine în cazul însămînțării celor două microorganisme simultan. În acest caz, ambele microorganisme nu se dezvoltă; *Acetobacter* este inhibat de enzimele cu care vine inoculul de *Saccharomyces*, acesta din urmă, fiind incapabil să se dezvolte fără substratul necesar (fructoză), procurat de bacterie. Iată de ce inoculul de *Saccharomyces* a fost însămînțat peste cultura de *Acetobacter* la sfîrșitul fazei exponențiale a dezvoltării acestuia, cînd se presupune că oxidarea soluției de sorbită și manită a fost terminată.

Drojdia suferă și ea în cultura mixtă un fenomen de blocare a sintezei de enzime, datorită produșilor metabolici finali ai bacteriei. Chiar prin omorîrea culturii bacteriene la sfîrșitul fazei de producere a sorbozei și fructozei, prin sterilizare, metaboliții produși de *Acetobacter* rămîn mai departe în mediu, exercitîndu-și efectul negativ asupra culturii de *Saccharomyces*.

Rezultate bune s-au obținut prin adăugarea unei cantități sporite (10%) de inocul viguros de *Saccharomyces* dezvoltat în 48 h la sfîrșitul primei faze de oxidare biochimică, cînd rămîne constant procentul de substanțe reducătoare.

Lichidul de fermentație s-a prelucrat, obținîndu-se sorboza cu o puritate de aproximativ 99% și un randament de izolare de 80%.

S-a încercat valorificarea fructozei aflată în mediul de fermentație la sfîrșitul fazei de oxidare biochimică, fie prin transformarea ei în alcool etilic, prin agitare intermitentă, la intervale foarte mari și lipsa aerării, fie prin transformarea ei în biomasă, prin agitare și aerare puternică, bineînțeles, după inocularea drojdiei. Rezultatul a fost satisfăcător în cazul valorificării în biomasă. Fermentațiile s-au efectuat în fermentatoare de 10 l cu 4 l mediu de fermentație și în fermentatoare de 50 l cu 20 l mediu de fermentație, în condiții de lucru determinate anterior.

Încercări de oxidare biochimică a sorbitei nepurificate obținută din hidroliza zahărului invertit s-au efectuat și în proces semicontinuu, cu mărirea concentrației pe unitatea de volum de fermentator, cu rezultate pozitive, dar fără a se studia valorificarea fructozei și pentru această situație.

Concluzii

1. Se poate obține sorboză prin oxidarea biochimică a sorbitei rezultate în urma hidrogenării soluției de zahăr invertit.

2. Au fost găsite condiții care să permită ca fermentarea fructozei să înceapă înainte de terminarea fazei de oxidare biochimică și, respectiv, ca cele două microorganisme să poată conviețui în mediu.

3. *Acetobacter suboxydans* și *Saccharomyces carlsbergensis* au fost acomodate la substratul (sorbită și manită) nepurificat, deci cu un anumit conținut de metale grele.

4. Procedeul discontinuu folosit de Întreprinderea de medicamente — București pentru oxidarea sorbitei poate fi transformat într-un procedeu semicontinuu, pentru oxidarea biochimică a amestecului de sorbită și manită, cu toate avantajele sale.

Bibliografie

1. Breed, R. S., Murray, E. G. D. și Smith, N. R., Bergey's manual of determinative bacteriology, London, 1957.
2. Chih-Cheng Chao, Reilly, P. J., Symbiotic growth of Acetobacter suboydans and Saccharomyces carlsbergensis in a chemostat. Biotechnology and Biocgineering, **14**, 1972, p. 75—92.
3. * * * Modernizarea tehnologiei și schimbarea bazei de materii prime pentru vitamina C. Referat de lucrări I.C.C.F., 1973.
4. * * * Notă tehnologică privind obținerea sorbozei prin oxidarea biochimică a sorbitei rezultate din hidrogenarea catalitică a soluției de zahăr, invertit I.C.C.F., 1966.
5. * * * Vitamina C. Proces tehnologic laborator și pilot, I.C.C.F. 1958.

▲ ▲ ▲

brevete

TERMOMETRU CU CONTACTE ÎN CONSTRUCȚIE ANTIEXPLOZIVĂ

BREVET R.S.R. Nr. 57495

Invenția se referă la un termometru cu contacte, în construcție antiexplozivă, pentru transmiterea la distanță a temperaturii țițeiului din rezervoarele din parcuri și rafinării, precum și din absorbitoarele de gaze din stațiile de dezbenzinare.

În mod obișnuit, controlul temperaturii țițeiului se realizează prin introducerea în rezervor a unui termometru maximal și citirea temperaturii la extragerea termometrului. Termometrul, conform invenției, este compus din două tuburi concentrice din aluminiu, cupru sau oțel, centrate între ele cu niște centrori. În partea inferioară tubul interior are o țeavă care permite uleiului de transformator să iasă afară la creșterea temperaturii, în spațiul dintre cei doi cilindri. Tubul exterior este prevăzut la partea superioară cu o țeavă, în interiorul căreia se introduce un tub din material izolant, care are pe o generatoare un conductor, iar pe partea opusă mai multe conductoare. Acestea pot veni în contact cu niște lamele fixate pe un plutitor din material plastic. Întregul ansamblu are la partea superioară un capac cu un sistem etanș și o țeavă prelungitoare, prin care conductoarele pot fi scoase afară din recipient și din zona periculoasă, pînă la sursa de curent.

Termometrul, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

— permite menținerea temperaturii în rezervoare între anumite limite, în scopul eliminării pierderilor de părți ușoare din țiței prin încălzirea necontrolată a țițeiului;

— protejează instalațiile de încălzire și depozitare, deoarece la temperaturi ridicate coroziunea este foarte accentuată;

— previne pericolul de autoaprindere a cărbunilor la absorbitoarele de gaze din stațiile de degazolinare;

— se pot construi dispozitive automate pentru reglarea automată a temperaturii din rezervoare.

Dosar nr.: 68354
Data înregistrării: 04.01.1971
Data publicării: 16.08.1974
AUTOR:
Ing. Gheorghe Grigore

Int. cl.: G 01 k 5/32
Cl.: 42 i, 5
C.Z.U.: 536.53
TITULAR:
Combinatul petrochimic-Ploiești

ALEXANDRU DINU
ALEXE POPESCU

Instalație pentru măsurarea simultană a adsorbției gazelor și a variației conductibilității electrice pe catalizatori solizi

D.C.66.07:537.311

The description is given of an installation which allows the simultaneous measurement of gas adsorption and of the variation in the electric conductibility accompanying it on solid catalysts. The measurements have been carried out on the bismuth molybdate catalyst in the presence of oxygen.

Teoria modernă a catalizei eterogene acceptă ca un fapt bine stabilit existența unei corelații între caracterul electronic al suprafeței solidului, pe de o parte, și adsorbția, desorbția și activitatea catalitică a acestuia, pe de altă parte [1—9]. Multe dintre corelațiile stabilite între proprietățile electronice ale catalizatorilor solizi și adsorbția gazelor pe suprafața acestora au derivat din măsurători separate și independente de conductibilitate electrică și adsorbție. Majoritatea celulelor descrise în literatură permit măsurarea conductibilității electrice a monocristalelor [10], a tabletelor obținute prin presarea pulberilor [11—13] și a pulberilor cristaline [14] în diferite medii de determinare, dar nu și măsurarea adsorbției, fapt ce implică măsurători separate de conductibilitate electrică și adsorbție. Deoarece proprietățile de chemosorbție variază sensibil în funcție de modul de preparare, tratament mecanic și condițiile în care este menținut catalizatorul atît înainte, cît și în timpul măsurătorii, este necesar a se măsura ambele proprietăți, conductibilitatea electrică și adsorbția pe aceeași probă și în același timp. Pe baza acestor observații autorii au construit o instalație care permite efectuarea simultană a ambelor tipuri de determinări.

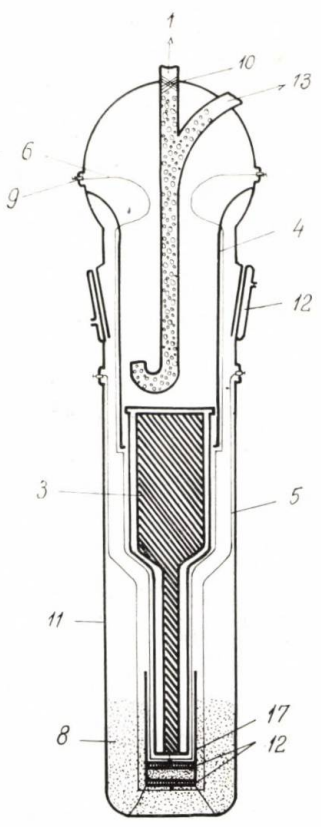


Fig. 1. Schema celulei de măsurare:
1 — legătura cu sistemul de vidare; *2* — discuri de platină; *3* — greutate metalică inclusă în sticlă; *4* — tub de ghidaj; *5* — termocuplu fix; *6* — termocuplu mobil; *7* — tub de sticlă în care se introduce proba a cărei rezistență electrică se măsoară; *8* — proba necesară studiului adsorbției; *9* — suduri sticlă-metal; *10* — vată de sticlă; *11* — tub de sticlă exterior; *12* — șlif cu manta dublă; *13* — legătura cu dispozitivele de introducere a gazelor și de măsurare a presiunii.

Instalația

Instalația realizată este formată din următoarele dispozitive:

— dispozitive de obținere și măsurare a vidului;
— celula de conductibilitate electrică și de adsorbție;
— dispozitive de măsurare a rezistenței electrice;
— dispozitive de încălzire, de menținere a temperaturii constante și de măsurare a acesteia;
— dispozitive de introducere a gazelor în celulă și de măsurare a cantității de gaz adsorbit.

1. *Obținerea și măsurarea vidului*

Vidul se realizează în instalație cu ajutorul unei pompe de vid preliminar și o pompă de difuziune cu mercur pentru vid înaintat (10^{-6}torr). Un balon umplut cu cărbune activ servește ca rezervor de vid și evită funcționarea continuă a pompei de vid preliminar.

Măsurarea vidului se face cu ajutorul unui vacuummetru electronic Pirani și al unui vacuummetru Penning, acoperindu-se în acest fel domeniul 0,5—10^{-6}torr.

2. *Celula de măsurare*

Celula construită, a cărei schemă este dată în figura 1, este realizată din sticlă de cuarț, pentru a putea fi folosită și la temperaturi ridicate.

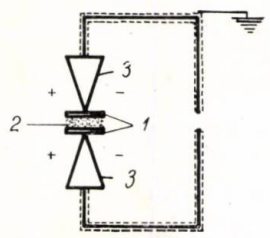


Fig. 2a. Schema de montaj electric folosită la conectarea electrozilor celulei la aparatura de măsurare a rezistenței electrice a catalizatorului:
1 — discuri de platină; *2* — catalizatorul; *3* — termocuplu scurtcircuitat.

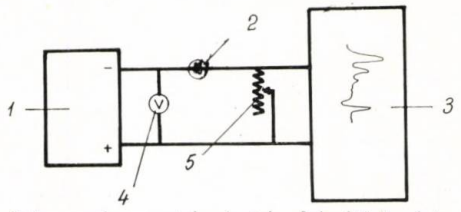


Fig. 2b. Schema de montaj electric folosită la determinarea rezistenței electrice a catalizatorului în curent continuu:
1 — redresor-stabilizator; *2* — celula de măsurare; *3* — milivoltmetru înregistrator; *4* — voltmetru; *5* — rezistență-etalon.

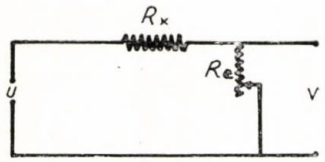


Fig. 2c. Schema echivalentă a montajului din figura 2b:
U — tensiunea de alimentare; *Rx* — rezistența electrică a catalizatorului; *Re* — rezistența-etalon; *v* — tensiunea de la bornele rezistenței *Re*.

Măsurătorile de conductibilitate electrică se pot face atît asupra pulberilor cristaline, cît și asupra tabletelor obținute din acestea prin presare. Contactul electric dintre discurile de platină *2* (Φ = 10 mm) și proba de studiat este realizat prin apăsarea exercitată de greutatea din oțel inoxidabil inclusă într-o sticlă de cuarț (164,7 g), plasată deasupra discului de platină superior. Contactul electric s-a dovedit cu totul satisfăcător, neproducîndu-se nici un fel de deranjament în poziția electrozilor în decursul mai multor operații de alimentare și de evacuare a celulei. Pe discurile de platină sînt sudate termocuplurile din platină/platină-rodiu *5* și *6*. În tubul *7* se introduce proba asupra căreia se efectuează măsurătorile de conductibilitate, iar în spațiul cilindric dintre acesta și tubul exterior *11* se introduce o cantitate suficientă din aceeași probă de catalizator, astfel încît adsorbția să poată fi studiată. Șliful cu manta dublă *12* permite introducerea în celulă a catalizatorului de studiat și, totodată, asigură o temperatură optimă pentru menținerea calităților unsorii întrebuințate la etanșeizare.

3. *Măsurarea rezistenței electrice*

Rezistența electrică a speciei de catalizator se măsoară prin intermediul firelor scurtcircuitate ale fiecărui termocuplu, (fig. 2a). Legăturile de la celulă la aparatul de măsură sînt realizate prin cabluri ecranate. Măsurarea rezistenței electrice se efectuează atît în curent alternativ, cît și în curent continuu. Pentru măsurarea rezistenței electrice în curent continuu s-a realizat montajul prezentat în figura 2 b.

Principiul de funcționare constă în măsurarea tensiunii v produsă la bornele unei rezistențe-etalon *Re* de către o tensiune stabilizată *U*, furnizată de către redresorul stabilizator MULTISTAB 439 — IFA. Conform schemei echivalente (fig. 2c), a montajului din figura 2b, rezistența de măsurat R_x poate fi calculată cu ajutorul relației:

$$R_x = R_e\left(\frac{U}{v} - 1\right) = f(v)$$

Tensiunea de la bornele rezistenței-etalon R_e este înregistrată cu ajutorul unui milivoltmetru electronic tip MAW ek BT 1 EN, care permite măsurarea unor diferențe de potențial minime de 20 μV.

Montajul permite măsurarea rezistenței pînă la $10^9\ \Omega$ cu o eroare de 1%, iar pînă la $10^{12}\Omega$ cu o eroare de 3%. Rezistența electrică a fost măsurată și cu ajutorul unui megohmetru tip Tesla BM 283 și al unei punți RLC — TM 393. Ambele instrumente permit acoperirea unui domeniu de măsurare între 1 și $10^{14}\Omega$.

4. *Încălzirea, reglarea și măsurarea temperaturii*

Încălzirea celulei se realizează cu ajutorul unui cuptor electric tubular închis la partea inferioară. Cuptorul are o rezistență electrică de 70 Ω și o putere de 600 W. În zona de lucru a cuptorului diferența de indicație între cele două termocupluri ale celulei a fost mai mică de un grad, atestînd o repartiție uniformă a temperaturii. Încălzirea cuptorului este comandată de un termoregulator electronic, printr-o termorezistență de platină, care permite reglarea temperaturii cu o precizie de ±0,5°C, în intervalul de la 30 la 550°C. Temperatura la partea superioară și inferioară a probei de catalizator se măsoară cu ajutorul celor două termocupluri ale celulei, înregis-

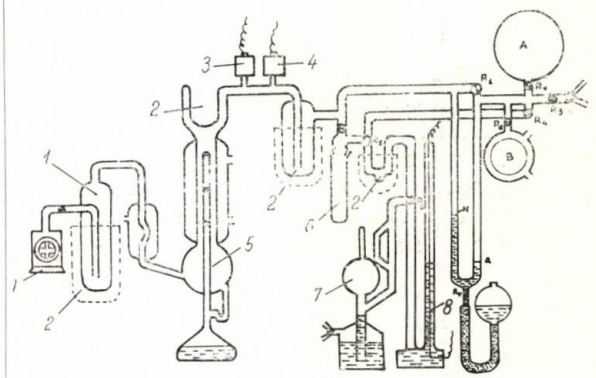


Fig. 3. Schema generală a instalației:
1 — rezervor de vid; *2* — capcane; *3* — vacuummetru Pirani; *4* — vacuummetru Penning; *5* — pompă de difuziune; *6* — celulă de măsurare; *7* — vacuummetru Mac Leod; *8* — manometru cu rezistență electrică; *9* — pompă de vid preliminar; *A* — rezervor de gaze; *B* — balon de sticlă cu volum determinat; *M* — manometru cu mercur; R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 — robineți; *a* — reper.

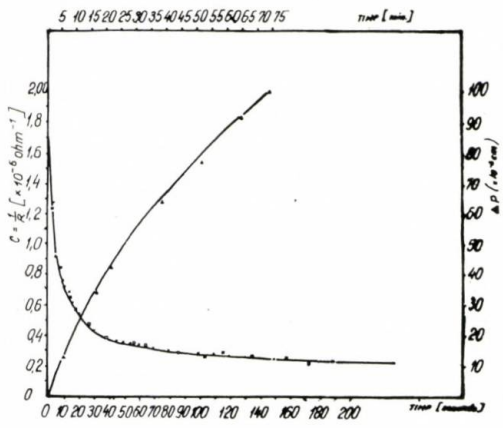


Fig. 4. Variația conductibilității electrice a catalizatorului redus în prezența oxigenului și a adsorbției acestuia în funcție de timp:
Δ — adsorbție; ×, □ — conductanță.

trîndu-se tensiunea electromotoare cu ajutorul potențiometrului electronic automat EPP-09 M3.

5. *Introducerea gazelor în celulă și măsurarea cantității de gaze adsorbite*

Gazele necesare determinării sînt introduse în celula de măsurare cu ajutorul dispozitivului constituit din balonul de sticlă *A*, rezervorul de gaze, balonul de sticlă *B* cu volum determinat, manometrul cu mercur *M* și robinetii R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 (fig. 3). Cantitatea de gaze adsorbite s-a determinat prin măsurarea variației de presiune care însoțește adsorbția în sistemul de volum constant. Măsurarea intervalului de presiune de la 5.10^{-5} pînă la 760 torr este asigurată de un manometru Mac Leod și un manometru cu rezistență electrică.

Modul de lucru

Măsurătorile de adsorbție și conductibilitatea electrică au fost efectuate pe aceeași probă de catalizator, și anume: MoO_3. Bi_2O_3 (Mo/Bi = 0,52), cu compoziția chimică 24,29% MoO_3 și 75,71% Bi_2O_3. Modul de preparare și proprietățile sale caracteristice sînt similare cu cele descrise în lucrarea [15]. Catalizatorul a suferit un pretratament chiar în celula de măsurare. I s-a ridicat temperatura în mod gradat pînă la 350°C, în timp ce aerul din celulă a fost evacuat pînă la o presiune de 10^{-5} torr. În aceste condiții s-a introdus în sistem oxigen la o presiune de 100 torr, menținînd catalizatorul la 350°C timp de două ore. În această stare de oxidare el a fost supus degazării, pînă ce presiunea a atins din nou valoarea de 10^{-5} torr, iar temperatura a fost coborîtă la 300°C și a fost menținută constantă. S-a introdus apoi în celulă, în mod treptat, alcool metilic, pînă la atingerea gradului de reducere dorit. După fiecare doză de alcool introdusă, s-au evacuat produșii, crescînd temperatura la 350°C și reducînd presiunea în sistem pînă la 10^{-5} torr. Proba a fost răcită pînă la temperatura de lucru de 300°C, cînd s-a introdus în celulă oxigen și s-au măsurat cantitatea de gaze adsorbită și rezistența electrică a catalizatorului la diferite intervale de timp.

Rezultate experimentale

La etalonarea celulei, fără catalizator, în domeniul de temperatură la care s-au efectuat determinările, în atmosferă de oxigen, cu electrozii de platină menținuți la aceeași distanță ca și cea care a existat între ei cînd era plasat catalizatorul, s-a găsit o rezistență electrică mult mai mare ($1{,}5.10^{9}\Omega$ la 300°C) decît cea corespunzătoare catalizatorului oxidat.

Datele experimentale referitoare la conductibilitatea speciei de catalizator sînt prezentate grafic în figura 4, care arată variația conductanței C = 1/R în timp, la o concentrație a oxigenului corespunzătoare presiunii inițiale p° = 10,2 torr. Cantitatea de gaze adsorbite este reprezentată direct prin variația de presiune Δp în sistemul cu volum constant. Adsorbția oxigenului a fost studiată pe o cantitate de 10 g catalizator, la o presiune inițială de 10,2 torr (fig. 4).

Concluzii

S-a realizat o instalație care permite măsurarea simultană a conductibilității electrice, a catalizatorilor solizi și a adsorbției gazelor, ca, de exemplu: hidrogen, oxigen, azot, alcool metilic etc. Repetîndu-se măsurătorile în aceleași condiții, s-au obținut rezultate reproductibile, după cum rezultă din figura 4.

Corelațiile între conductibilitatea electrică a catalizatorului molibdat de bismut și adsorbția oxigenului și a alcoolului metilic permit să se tragă concluzii cu privire la mecanismul oxidării alcoolului metilic la aldehidă formică.

Bibliografie

1. Wagner, K. W., Ann. Phys., **40**, 1913, p. 817.
2. Nyrop, J. E., Phys. Rev., **39**, 1932, p. 967.
3. Garner, W. E., Chemistry of the Solid State, Academic Press, New York, 1955.
4. Volkenstein, T., Electronaia teoriia kataliza na poluprovodnikah, Moscova, 1960.
5. Kittel, C., Introducere în fizica corpului solid, Ed. Tehnică, Buc., 1972.
6. Gray, T. J., Defect Solid State, J. Wiley (Intersience), New York, 1957.
7. Stone, F. S., Discuss. Faraday Soc., **29**, 1959, p. 211.
8. Stone, F. S. și Barry, T. I., Proc. Roy. Soc., A255, 1960, p. 124.
9. Stone, F. S., Electronii faktor v kemosorbții i kataliz v himiia terdovosestoiania, red. W. E. Garner, Moscova, 1960.
10. Scharowski, E. Z. Physk, **135**, 1953, p. 318.
11. Wagner, C., Z. Physik Chem., **B22**, 1933, p. 181.
12. Battacharyya, S. K., K. S. DE, Pandao, S. N. și Chandrashekhar, G. V., Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam 1964, **1**, 1965, p. 474.
13. Kubokawa, Y. și Toyama, O., J. Phys. Chem., **60**, 1956, p. 833.
14. Chapman, P. R., Griffith, R. N. și Marsh, J. D. F., Proc. Roy. Soc., A**224**, 1954, p. 419.
15. Popescu, A., Szabo, A. și Ionescu, A., Anal. Univ., Buc. Ser. St. Nat-Chimie, **16**, 1967, p. 33.

▲ ▲ ▲

MARIA MAVRODIN-TĂRĂBÎC
IOANA ONACA
ION SOLACOLU

Stabilirea valorilor optime pentru parametrii de funcționare a unor electrozi de gaz din argint, în reacția de reducere a oxigenului

D.C. 621.352.6: 542.941: 546.21

The effect was studied of the working parameters (concentration and temperature of the electrolyte, oxigen overpressure) on the polarization of some silver gas electrodes with bidispersed structure in the reduction reaction of oxigen in alkaline medium. The dispersional analysis of the polarization data obtained by a potentiostatic technique and an optimization calculus of the process, based on a programme of $3^2 = 9$ experiments allows to establish the values of the parameters at which the electrodes studied (cathodes for combustion piles) present minimum polarizations.

Într-o lucrare publicată anterior [1] s-a arătat că electrozii de gaz din argint prezintă polarizări scăzute în reacția de reducere a oxigenului în mediu alcalin și s-a scos în evidență efectul favorabil al structurii bidisperse de tip DSK („Doppel Skelet Katalyst") asupra performanțelor electrozilor de gaz, în concordanță cu date recente din literatură [2–5].

Pentru realizarea unor catozi cu eficiență ridicată, pentru pile de combustie sau pentru pile metal-aer, deosebit de importantă este stabilirea parametrilor optimi de obținere a electrozilor de gaz (presiune de comprimare, temperatură și timp de sinterizare, tratament termic etc.), care să ducă la realizarea unei structuri poroase omogene, care să favorizeze desfășurarea proceselor electrochimice. Performanțele acestor electrozi de gaz în surse chimice de curent depind, în mare măsură, de stabilirea judicioasă a valorilor parametrilor de funcționare a pilei (concentrație, temperatură etc.), de unde și necesitatea studiului amănunțit al efectului variației acestor parametri. În cazul tipului de electrozi de gaz studiați – catozi pentru pile de combustie –, lucrările publicate pînă în prezent nu sînt numeroase [6, 7] și ele se referă numai la electrozi din cărbune activat catalitic. Într-o lucrare anterioară [8] a fost pusă în evidență, pentru electrozii de gaz din nichel (anozi pentru pile de combustie), corelația strînsă dintre parametrii de obținere a electrozilor, sistemul lor poros, parametrii de funcționare și performanțele realizate. S-a stabilit, de asemenea, că efectele sînt diferite în funcție de densitatea de curent aparentă considerată (la care electrodul de gaz va funcționa în pilă).

În lucrarea de față se prezintă un studiu al efectului variației parametrilor de funcționare asupra performanțelor unor electrozi de gaz din argint, realizați în laborator, în reacția de reducere a oxigenului, în vederea stabilirii regimului lor optim de funcționare. În acest scop a fost studiată, prin tehnică potențiostatică, reacția de reducere a oxigenului, la diferite concentrații și temperaturi ale electrolitului și la diferite suprapresiuni de alimentare cu gaz. Datele de polarizare obținute au fost supuse unei analize dispersionale în vederea testării semnificației acestor efecte și a stabilirii domeniilor care trebuie examinate în scopul optimizării procesului. Pentru aceasta valorile parametrilor cu efect semnificativ asupra polarizării electrozilor au fost variate într-un program experimental constituit dintr-un sistem ortogonal de experiențe factoriale; datele de polarizare obținute au permis stabilirea unor funcții de regresie, pentru fiecare valoare a densității de curent aparente considerate și, prin explorarea locală a suprafeței de răspuns, s-au stabilit valorile optime ale parametrilor de funcționare (concentrație-temperatură).

Partea experimentală

Electrozii de gaz din argint cu structură bidispersă de tip DSK au fost obținuți prin presarea în matrițe de oțel, la $2{,}8 \cdot 10^8$ N/m^2, a unui amestec cu compoziția 81,25% carbonat de argint (dimensiunea particulelor sub 5 μ) și 18,75% bicarbonat de amoniu (40–60 μ). Pulberile au fost omogenizate în prealabil prin amestecare în stare uscată și în stare umedă (agitare în benzen). Pastilele obținute (cu diametrul de 10 mm și grosimea de 3 mm) au fost sinterizate într-un cuptor electric orizontal, în atmosferă de hidrogen (debit 500 cm^3/min.). Regimul de sinterizare a fost: încălzire cu o viteză de 2°/min., cu paliere de o oră la 100 și la 140°C (în scopul eliminării apei și a poroformatorului), sinterizare timp de 15 min la temperatura de 375°C, răcire cu o viteză de 3°/min, cu paliere de 30 min la fiecare 100°C.

Electrozii de gaz obținuți au fost caracterizați, din punct de vedere structural, prin examinare cu ajutorul unui microscop metalografic, care a scos în evidență repartiția uniformă a porilor mici și mari în masa electrodului, și prin determinarea porozității totale (prin cîntărire înainte și după imersare în toluen), a cărei valoare medie a fost de 30,5%.

Studiul reacției de reducere a oxigenului pe electrozii de gaz din argint în mediu de KOH a fost efectuat prin tehnică potențiostatică, într-un montaj descris anterior [8]. Drept electrod auxiliar s-a utilizat o bandă de nichel (puritate 99,9%), iar drept electrod de referință, un electrod de calomel saturat. S-au trasat curbele de polarizare $\eta - i$ aplicînd trepte de potențial de 10 mV la interval de un minut.

Temperatura electrolitului a fost variată prin termostatare între 45 și 65°C, în trepte de 5 grade (precizie $\pm 0{,}1$°), iar concentrația electrolitului între 4N și 7N, în trepte de 1 echiv. cm^{-3} (precizie $\pm 0{,}005$ echiv. cm^{-3}). S-au efectuat măsurători de polarizare la două suprapresiuni de alimentare cu oxigen (domeniul optim de suprapresiune a fost determinat anterior [1]): 400 și 500 mm Hg, care au fost menținute constante (± 2 mm Hg) cu ajutorul unei instalații descrise anterior [8].

Stabilirea caracterului efectului variației parametrilor de funcționare

Dat fiind caracterul complex al interdependenței dintre parametrii de funcționare, precum și al efectului acestora asupra caracteristicilor de polarizare ale electrozilor de gaz din argint studiați, în reacția de reducere a oxigenului, stabilirea valorilor optime ale parametrilor nu poate fi făcută printr-o simplă interpretare a aspectului curbelor de polarizare, ci este necesar să se efectueze o analiză dispersională a datelor de polarizare obținute prin tehnica potențiostatică. Această metodă de interpretare statică a datelor experimentale permite separarea și testarea efectelor cauzate de variația parametrilor, precum și eliminarea din cîmpul de observație a parame-

Tabelul 1

VALORILE SUPRATENSIUNII (mV) LA DIFERITE TEMPERATURI ŞI CONCENTRAŢII ALE ELECTROLITULUI, SUPRAPRESIUNI DE ALIMENTARE CU OXIGEN ŞI DENSITĂŢI DE CURENT APARENTE

		400 mm Hg				500 mm Hg			
		4N	5N	6N	7N	4N	5N	6N	7N
10 mA/cm²	45°C	59	53	63		69	52	63	
	50°C	55	45	57		51	45	56	
	55°C	53	47	50		50	44	52	
	60°C	47	43	46		43	43	44	
30 mA/cm²	50°C		90	97	90		89	94	90
	55°C		87	86	96		89	94	90
	60°C		80	81	97		85	80	98
	65°C		87	78	99		86	79	99
50 mA/cm²	50°C		130	133	125		127	129	123
	55°C		123	118	126		120	119	120
	60°C		118	109	124		113	108	126
	65°C		117	107	123		116	108	122
70 mA/cm²	50°C		162	171	157		161	167	154
	55°C		155	149	151		153	149	155
	60°C		150	137	151		143	136	151
	65°C		146	132	145		144	132	143
90 mA/cm²	55°C		186	178	177		182	178	168
	60°C		180	164	177		172	163	174
	65°C		174	158	166		171	155	163

trilor a căror variaţie nu are efect semnificativ; efectele odată identificate, testarea are loc prin compararea dispersiilor cauzate de factorii variabili cu dispersia cauzată de factorii întîmplători care acţionează asupra procesului studiat.

Din curbele de polarizare $\eta - i$, caracteristice reacţiei de reducere a oxigenului pe electrozii de gaz studiaţi, trasate prin tehnică potenţiostatică în diferite condiţii de concentraţie, temperatură şi suprapresiune de alimentare cu gaz, s-au extras valorile supratensiunii corespunzătoare unor densităţi de curent aparente de 10, 30, 50, 70 şi 90 mA/cm², stabilite în aşa fel, încît să fie caracteristice întregului domeniu de funcţionare a electrozilor de acest tip în pile de combustie (tabelul 1).

Pentru analiza dispersională [9] a datelor de polarizare s-a ales un model matematic cu trei intrări (suprapresiune, concentraţie, temperatură), notate cu *A*, *B* şi, respectiv, *C* şi cu mai multe niveluri: două pentru factorul *A*, trei pentru factorul *B* şi trei sau patru pentru factorul *C*. Valorile parametrilor (niveluri) au fost alese în aşa fel încît să fie caracteristice pentru fiecare densitate de curent aparentă considerată.

Deoarece analiza dispersională a unui model cu trei intrări este dificilă, pentru fiecare valoare a densităţii de curent aparente, tabelul de analiză a fost descompus în tabele parţiale cu doi factori, prin eliminarea cîte unui factor din tabelul iniţial, şi pentru fiecare tabel în parte s-au calculat sumele pătratelor pentru efectele principale şi pentru efectele de interacţiune (*S*). Cu ajutorul acestor sume şi ţinînd seamă de numărul de grade de libertate (ν) caracteristice fiecărui factor, s-au calculat dispersiile (*s*) pentru efectele individuale şi de interacţiune de ordinul doi. Pentru stabilirea caracterului semnificativ al efectului variaţiei parametrilor asupra polarizării electrozilor, pe baza acestor dispersii s-a efectuat testul Fischer-Snedecor (*F*), care indică, prin comparare cu valorile critice tabelate ($F\alpha$), corespunzătoare unui prag de semnificaţie $\alpha = 0{,}05$, caracterul acestui efect (tabelul 2).

Din examinarea datelor prezentate în tabelul de analiză dispersională (tabelul 2) rezultă că efectul variaţiei factorului *A* (suprapresiunea de alimentare cu oxigen) şi al interacţiilor *AB* (suprapresiune-concentraţie) şi *AC* (suprapresiune-temperatură) nu este semnificativ (valorile *F* calculate sînt mai mici decît valorile critice $F\alpha$ la acelaşi număr de grade de libertate la care s-au calculat dispersiile *S*), pentru toate valorile densităţilor de curent aparente considerate. Analiza dispersională a datelor de polarizare a pus în evidenţă efectul semnificativ al variaţiei concentraţiei (*B*), al temperaturii (*C*) şi al interacţiunii de ordinul doi concentraţie-temperatură (*BC*). Dispersia relativ mică cauzată de factorii întîmplători (dispersia reziduală S_r) indică o precizie satisfăcătoare a determinărilor experimentale, precum şi caracterul nesemnificativ al interacţiunii de ordinul trei suprapresiune-concentraţie-temperatură (*ABC*).

Determinarea parametrilor optimi de funcţionare

Pe baza datelor obţinute prin analiza dispersională a datelor de polarizare, s-a alcătuit un tabel din care să rezulte influenţa variaţiei factorilor semnificativi asupra polarizării electrozilor, pentru toate densităţile de curent aparente (tabelul 3). Ţinînd seamă de caracterul nesemnificativ al efectului variaţiei suprapresiunii de alimentare cu oxigen în domeniul 400 — 500 mm Hg, datele de polarizare prezentate în tabel reprezintă media valorilor supratensiunilor măsurate la $\Delta PO_2 = 400$ şi 500 mm Hg.

În scopul stabilirii valorii semnificaţiei efectului parametrilor, în vederea localizării domeniului optim de funcţionare, s-a calculat, pentru fiecare valoare a densităţii de curent aparente, intervalul de încredere în care se încadrează diferenţele a două date din tabelele de interacţiune concentraţie-temperatură, cu ajutorul formulei:

$$d \pm t_\alpha \sqrt{s_r} \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}$$

Tabelul 2

ANALIZA DISPERSIONALĂ A DATELOR DE POLARIZARE

Densitate de curent	Sursa dispersiei	Suma pătratelor	Grade de libertate	Dispersie	Fcalc = S/S_r	F_α	Obs.
10 mA/cm²	S_A	54	1	54	4,61	5,99	
	S_B	62	2	31	2,65	5,14	
	S_C	592	3	197,3	16,86	4,76	(*)
	S_{AB}	90	2	45	3,85	5,14	
	S_{AC}	56	3	18,7	1,59	4,76	
	S_{BC}	146	6	24,3	2,08	4,28	
	S_r	70	6	11,7			
30 mA/cm²	S_A	4	1	4	2,18	5,99	
	S_B	451	2	225,5	133,22	5,14	(*)
	S_C	78	3	29,3	16,01	4,76	(*)
	S_{AB}	0	2	0	0		
	S_{AC}	3	3	1	0,55	5,99	
	S_{BC}	433	6	72,1	39,40	4,28	(*)
	S_r	11	6	1,83			
50 mA/cm²	S_A	19	1	19	5,43	5,99	
	S_B	211	2	105,5	30,14	5,14	(*)
	S_C	575	3	191,6	54,74	4,76	(*)
	S_{AB}	6	2	3	0,86	5,14	
	S_{AC}	8	3	2,7	0,74	4,76	
	S_{BC}	363	6	61	17,43	4,28	(*)
	S_r	21	6	3,5			
70 mA/cm²	S_A	60	1	60	4,88	5,99	
	S_B	170	2	85	6,91	5,14	(*)
	S_C	1344	3	448	36,42	4,76	(*)
	S_{AB}	0	2	0	0		
	S_{AC}	18	3	6	0,49		
	S_{BC}	378	6	63	5,12	4,28	(*)
	S_r	74	6	12,3			
90 mA/cm²	S_A	63	1	63	2,11	7,71	
	S_B	400	2	200	6,71	6,94	
	S_C	560	2	780	9,39	6,94	(*)
	S_{AB}	14	2	7	0,23	6,94	
	S_{AC}	3	2	1,5	0,05	6,94	
	S_{BC}	89	4	22,2	0,74	6,39	
	S_r	119	4	29,8			

* efect semnificativ

Tabelul 3

TABELUL DE INTERACȚIUNE CONCENTRAȚIE-TEMPERATURĂ

		45°C	50°C	55°C	60°C	65°C
10 mA/cm²	4N	59 69 64	55 51 53	53 50 51,5	47 43 45	
	5N	53 52 52,5	45 45 45	47 44 45,5	43 43 43	
	6N	63 69 66	57 56 56,5	50 52 51	46 44 45	
30 mA/cm²	5N		90 89 89,5	87 85 86	80 85 82,5	87 86 86,5
	6N		97 94 95,5	86 91 88,5	81 80 80,5	78 79 78,5
	7N		90 90 90	96 92 94	97 98 97,5	99 99 99
50 mA/cm²	5N		130 127 128,5	123 120 121,5	118 113 115,5	117 116 116,5
	6N		133 129 131	118 119 118,5	109 108 108,5	107 108 107,5
	7N		125 123 124	126 120 123	124 126 125	123 122 122,5
70 mA/cm²	5N		162 161 161,5	155 153 154	150 143 146,5	146 144 145
	6N		171 167 169	149 149 149	137 136 136,5	132 132 132
	7N		157 154 155,5	151 145 148	151 151 151	145 143 144
90 mA/cm²	5N			186 182 184	180 172 176	174 171 172,5
	6N			178 178 178	164 163 163,5	158 155 156,5
	7N			177 168 172,5	177 174 175,5	166 163 164,5

în care t_α reprezintă valorile critice ale distribuției Student corespunzătoare unui anumit prag de semnificație (s-a considerat satisfăcător $\alpha = 0,1$) și unui anumit număr de grade de libertate, s_r — valoarea dispersiei reziduale și $n_1 = n_2$ — numărul de experiențe a căror valoare a fost mediată [9].

În cazul densității de curent aparente de 10 mA/cm² ($d \pm 6,5$ mV), ridicarea temperaturii electrolitului are ca efect reducerea polarizării electrozilor în tot intervalul considerat, semnificativ între 45 și 50°C, la concentrațiile de 4, 5 și 6 N. Creșterea concentrației electrolitului de la 4 la 5 N are un efect favorabil asupra desfășurării reacției, în timp ce ridicarea concentrației de la 5 la 6 N produce o mărire a polarizării electrozilor, semnificativ la temperatura de 50°C. Analiza datelor din tabelul 3 recomandă, în scopul stabilirii valorilor optime ale parametrilor de funcționare, explorarea domeniului învecinat condițiilor: concentrația KOH 5N, temperatura 50°C.

Pentru densități de curent aparente de 30 mA/cm² ($d \pm \pm 2,6$ mV), la concentrațiile KOH de 5 și 6 N, creșterea temperaturii electrolitului de la 50 la 60°C are un efect favorabil asupra desfășurării proceselor de electrod, în timp ce ridicarea temperaturii la 65°C are ca rezultat creșterea polarizării electrozilor. La concentrația KOH de 7 N, creșterea temperaturii are un efect nefavorabil asupra desfășurării reacției de reducere a oxigenului. Creșterea concentrației electrolitului de la 6 la 7 N are un efect nefavorabil, semnificativ la temperatura de 55°C. La 60°C, efectul variației concentrației electrolitului între 5 și 6 N nu este semnificativ, iar creșterea concentrației de la 6 la 7 N produce o mărire a polarizării electrozilor. Datele prezentate recomandă, pentru o densitate de curent aparentă de 30 mA/cm², explorarea domeniului din vecinătatea valorilor 5 N — 60°C.

La densități de curent aparente de 50 mA/cm² ($d \pm 3,6$ mV), în cazul unei concentrații KOH de 7 N, creșterea temperaturii electrolitului în domeniul 50—65°C nu are un efect semnificativ asupra polarizării electrozilor. La concentrațiile de 5 și 6 N, creșterea temperaturii electrolitului are un efect favorabil asupra proceselor de electrod. La temperaturile de 60 și 65°C, creșterea concentrației între 5 și 6 N are un efect favorabil, semnificativ. Datele din tabelul 3 recomandă, în scopul stabilirii valorilor optime ale parametrilor, pentru densități de curent aparente de 50 mA/cm², explorarea domeniului din jurul valorilor: concentrația KOH de 6 N, temperatura 60—65°C.

Pentru densități de curent aparente de 70 mA/cm² (d $\pm$ $\pm$ 6,8 mV), creșterea temperaturii electrolitului în domeniul studiat are un efect favorabil asupra proceselor de electrod. Variația concentrației electrolitului nu are un efect semnificativ la temperaturile de 50 și 55°C; la temperaturile de 60 și 65°C, se constată valori reduse ale polarizării la concentrația KOH 6 N. Datele prezentate recomandă, pentru această densitate de curent aparentă, explorarea domeniului învecinat valorilor: concentrația KOH 6 N, temperatura 60—65°C.

În cazul densităților de curent aparente de 90 mA/cm² ($d \pm 11,7$ mV), variația temperaturii electrolitului în domeniul 55—65°C nu are un efect semnificativ asupra proceselor de electrod la concentrațiile de 5 și 7 N, în timp ce, la concentrația KOH de 6 N, creșterea temperaturii are un efect favorabil, semnificativ, în tot domeniul studiat. Creșterea concentrației electrolitului de la 5 la 6 N are un efect favorabil, semnificativ la temperaturile de 60 și 65°C. Datele din tabelul 3 recomandă explorarea domeniului: concentrația KOH 6 N, temperatura 60—65°C.

Din datele prezentate rezultă că utilizarea metodei de analiză dispersională pentru studiul efectului variației parametrilor de funcționare cu efect semnificativ (concentrație, temperatură) asupra polarizării electrozilor de gaz din argint studiați în reacția de reducere a oxigenului a permis, pentru fiecare valoare a densității de curent considerată, stabilirea unor domenii care trebuie explorate în vederea optimizării

procesului. Metoda [10, 11] constă în stabilirea, pe baza unui program factorial de experienţe, a unei funcţii de regresie care să descrie, cu o aproximaţie satisfăcătoare, relaţiile dintre variabile în vecinătatea condiţiilor care corespund performanţelor optime şi explorarea locală a suprafeţei de răspuns.

Funcţia obiectiv care descrie legătura dintre variabilele independente cu efect semnificativ, concentraţia (x_1) şi temperatura electrolitului (x_2) şi variabila dependentă, supratensiunea electrozilor de gaz la o anumită valoare a densităţii de curent aparente (y), este de forma:

$$y = b_o + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_1 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2$$

Calculul valorilor coeficienţilor funcţiei de regresie ($b_o \ldots b_{22}$) a fost efectuat prin metoda celor mai mici pătrate [9], pentru fiecare valoare a densităţii de curent aparente, pe baza datelor obţinute într-un program experimental, care a cuprins un sistem ortogonal de $3^2=9$ experienţe, simetric faţă de un punct central ale cărui coordonate au fost stabilite prin analiză dispersională: 5N — 60°C, la 10 mA/cm² sau 6N—60°C la celelalte densităţi de curent. În toate cazurile, diferenţa dintre valorile parametrilor (distanţele de deplasare) au fost 1 echiv. cm^{-3} şi, respectiv, 5°C. Valorile codificate ale variabilelor independente corespund la: $-1 = 4$ N; $0 = 5$ N; $1 = 6$ N (la 10 mA/cm²) sau $-1 = 5$ N; $0 = 6$ N; $1 = 7$ N (pentru 30—90 mA/cm²) (x_1) şi $-1 = 55$°C; $0 = 60$°C; $1 = 65$°C(x_2).

Pentru verificarea valabilităţii funcţiei de regresie stabilite pentru fiecare valoare a densităţii de curent aparente, s-au calculat valorile y′ corespunzătoare fiecărei combinaţii concentraţie-temperatură şi s-a testat abaterea valorilor supratensiunilor observate de la valorile calculate (liniaritatea

Tabelul 4

PROGRAMUL DE EXPERIENŢE FACTORIALE $3^2=9$, VERIFICAREA VALABILITĂŢII FUNCŢIEI DE REGRESIE ŞI CONDIŢIILE OPTIME DE FUNCŢIONARE

Densitate de curent, mA/cm²	Nr.	Condiţii de lucru x_1	Condiţii de lucru x_2	y_1 mV	y_2 mV	$\bar{y}$ mV	Valorile constantelor funcţiei de regresie	y'_{calc}, mV	Valabilitatea funcţiei	Parametri optimi de funcţionare
10	1	−1	−1	59	69	64		50		
	2	0	−1	53	52	52,5		52,5		
	3	1	−1	63	69	66	$b_0 = 45{,}334$	61,7		
	4	−1	0	55	51	53	$b_1 = 0{,}833$	53,8	$s_1^2 = 58{,}44$	
	5	0	0	45	45	45	$b_2 = -2{,}075$	45,3	$s_r^2 = 4{,}91$	4,96 N
	6	1	0	57	56	56,5	$b_{12} = -0{,}617$	55,5	$F = 11{,}92$	51,5°C
	7	−1	1	53	50	51,5	$b_{11} = 9{,}333$	55,9	$F_\alpha = 27{,}34$	
	8	0	1	47	44	45,5	$b_{22} = 3{,}501$	46,7		
	9	1	1	50	52	51		56,3		
30	1	−1	−1	87	85	86		87		
	2	0	−1	86	91	88,5		84,3		
	3	1	−1	96	92	94	$b_0 = 81{,}666$	97,5		
	4	−1	0	80	85	82,5	$b_1 = 5{,}917$	84,1	$s_1^2 = 42{,}21$	
	5	0	0	81	80	80,5	$b_2 = -0{,}750$	81,6	$s_r^2 = 2{,}06$	5,63 N
	6	1	0	97	98	97,5	$b_{12} = 1{,}112$	96	$F = 20{,}96$	61,5°C
	7	−1	1	87	86	86,5	$b_{11} = 8{,}417$	84,2	$F_\alpha = 27{,}34$	
	8	0	1	78	79	78,5	$b_{22} = 1{,}917$	82,8		
	9	1	1	99	99	99		98,3		
50	1	−1	−1	123	120	121,5		122,3		
	2	0	−1	118	119	118,5		114,9		
	3	1	−1	126	120	123	$b_0 = 110{,}2$	125,7		
	4	−1	0	118	113	115,5	$b_1 = 2{,}833$	116,5	$s_1^2 = 25{,}62$	
	5	0	0	109	108	108,5	$b_2 = -2{,}75$	110,2	$s_r^2 = 2{,}19$	5,8 N
	6	1	0	124	126	125	$b_{12} = 1{,}125$	122,2	$F = 11{,}70$	64,1°C
	7	−1	1	117	116	116,5	$b_{11} = 9{,}166$	114,6	$F_\alpha = 27{,}34$	
	8	0	0	107	108	107,5	$b_{22} = 1{,}917$	109,4		
	9	1	1	123	122	122,5		122,5		
70	1	−1	−1	155	153	154		154,9		
	2	0	−1	149	149	149		144,4		
	3	1	−1	148	148	148	$b_0 = 138{,}721$	151,6		
	4	−1	0	150	153	146,5	$b_1 = -0{,}417$	148	$s_1^2 = 45{,}66$	
	5	0	0	137	136	136,5	$b_2 = -5{,}0$	138,7	$s_r^2 = 1{,}72$	5,75 N
	6	1	0	151	151	151	$b_{12} = 1{,}25$	147,2	$F = 26{,}39$	78,9°C
	7	−1	1	146	144	145	$b_{11} = 8{,}917$	142,5	$F_\alpha = 27{,}34$	
	8	0	1	132	132	132	$b_{22} = 0{,}666$	134,4		
	9	1	1	145	143	144		144,2		
90	1	−1	−1	186	182	184		185,8		
	2	0	−1	177	179	178		173,1		
	3	1	−1	177	169	173	$b_0 = 165{,}77$	177,2		
	4	−1	0	180	172	176	$b_1 = -3{,}417$	177,6	$s_1^2 = 57{,}42$	
	5	0	0	163	163	163	$b_2 = -6{,}833$	165,7	$s_r^2 = 5{,}72$	5,68 N
	6	1	0	176	174	175	$b_{12} = 0{,}875$	170,7	$F = 10{,}04$	94,8°C
	7	−1	1	174	171	172,5	$b_{11} = 8{,}417$	170,4	$F_\alpha = 27{,}34$	
	8	0	1	158	155	156,5	$b_{22} = 0{,}501$	159,4		
	9	1	1	167	163	165		165,3		

funcției de regresie). În acest scop s-a calculat dispersia datorită regresiei:

$$s_1^2 = \frac{k \sum_{i=1}^{n} (\bar{y}_i - y_i)^2}{n - r}$$

în care n este numărul de experiențe luate în considerare; r — numărul de constante din ecuația de regresie; k — numărul de valori mediate — numărul de experiențe efectuate în condiții identice; $\bar{y}_i$ — valorile medii ale datelor determinate experimental și y_i — valorile calculate cu ajutorul funcției de regresie;
și dispersia datorită erorilor experimentale:

$$s_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} (\bar{y}_i - y_i)^2}{n(k - 1)}$$

în care y_i sînt valorile supratensiunii determinate experimental. Cu ajutorul acestor dispersii s-a efectuat testul Fischer-Snedecor $\left(F = s_1^2/s_r^2\right)$ și s-a comparat cu valorile critice tabelate [9] ($F\alpha$), corespunzătoare unui prag de semnificație $\alpha = 0{,}1$ și unui număr de grade de libertate $\nu_1 = n - r$ și $\nu_2 = n(k - 1)$.

Pentru a determina valorile parametrilor x_1 și x_2 la care funcția de regresie este minimă, trebuie anulate derivatele parțiale ale acesteia în raport cu cele două variabile independente ($\partial y/\partial x_1 = 0$ și $\partial y/\partial x_2 = 0$). Se obține în acest fel un sistem de două ecuații liniare, a cărui rezolvare duce la stabilirea valorilor optime ale concentrației (x_1) și temperaturii electrolitului (x_2) la care electrozii de gaz studiați prezintă supratensiuni minime.

Rezultatele calculului de optimizare sînt prezentate în tabelul 4.

Din examinarea datelor prezentate în tabelul 4 se constată că, pentru toate valorile densităților de curent aparente considerate, valorile lui F sînt mai mici decît valorile critice $F\alpha$, ceea ce permite să se accepte ipoteza de zero și să se tragă concluzia că funcțiile de regresie stabilite descriu satisfăcător relațiile dintre variabile.

Variația valorilor optime ale parametrilor de funcționare (concentrație-temperatură) în funcție de mărimea densității de curent aparente se explică ținînd seamă de efectul variației concentrației și temperaturii electrolitului asupra solubilității oxigenului și a conductibilității electrolitului, precum și prin modificarea ponderii polarizărilor de activare, de concentrație și de rezistență ohmică, odată cu creșterea valorii densității de curent aparente. Solubilitatea oxigenului scade cu creșterea temperaturii și concentrației electrolitului în intervalul studiat, iar conductibilitatea crește cu temperatura (continuu) și cu concentrația electrolitului (pînă la aproximativ 6 N).

În acest fel, pentru a menține electrozii de gaz din argint studiați la polarizări minime, creșterea densității de curent aparente de la 10 la 30 mA/cm² face necesară ridicarea concentrației electrolitului de la aproximativ 5 la 5,6 N și a temperaturii de lucru de la 51,5 la 61,5°C, iar pentru creșterea densității de curent aparente de la 30 la 90 mA/cm² nu este necesară mărirea concentrației electrolitului, ci numai ridicarea temperaturii de la 61,5 la aproximativ 95°C.

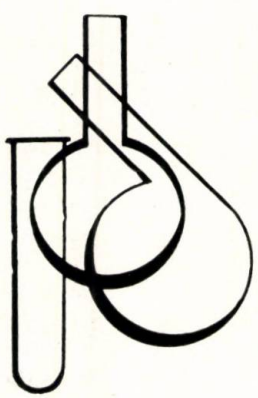
La stabilirea regimului optim de funcționare a electrozilor trebuie să se țină seamă și de o serie de factori care limitează posibilitatea ridicării temperaturii electrolitului, cum ar fi: creșterea presiunii sale de vapori, mărirea coroziunii instalației, pierderi de căldură, dificultăți în exploatare etc. În aceste condiții, este necesar un studiu de optimizare în condiții de restricție, care să țină seama de efectele enumerate.

Concluzii

Analiza dispersională a datelor de polarizare, caracteristice reacției de reducere a oxigenului pe electrozi de gaz din argint cu structură bidispersă de tip DSK, în mediu de KOH, a scos în evidență efectul semnificativ al variației temperaturii și concentrației electrolitului și efectul nesemnificativ al supraspresiunii de alimentare cu gaz în domeniul 400—500 mm Hg. Pe baza unui calcul matematic de optimizare a procesului, s-au stabilit funcțiile de regresie care descriu relațiile dintre supratensiune și concentrație-temperatură, pentru diferite densități de curent aparente cuprinse între 10 și 90 mA/cm² și, prin explorarea locală a suprafeței de răspuns, s-au stabilit valorile optime ale parametrilor de funcționare.

Bibliografie

1. Radovici, O., Mavrodin-Tărăbîc, M., Onaca, I. și Solacolu, I., Rev. Roum. Chim., **18**, nr. 7, 1972, p. 1 181.
2. Lindholm, J., J. Electrochem. Soc., **116**, nr. 9, 1969, p. 1 150.
3. Mrha, J. și Jindra, J., Coll. Czech. Chem. Commun., **34**, nr. 10, 1969, p. 2 425.
4. Hurlen, T. și Sandler, I. L., Electrochim. Acta. **11**, nr. 11, 1966, p. 1 473.
5. Marcos, J., J. Electroanalyt. Chem., **20**, nr. 4, 1969, p. 479 .
6. Marinescu, M., Doboș, S. și Minea, I., Studii și Cercetări Energetică Electrotehnică, **19**, nr. 2, 1969, p. 427.
7. Lucesoli, D. B., Teză de dizertație, Université, Paris, 1971.
8. Solacolu, I., Mavrodin-Tărăbîc, M. și Onaca, I., Rev. Chim. **25**, nr. 11, 1974, p. 889.
9. Glück, A., Metode matematice în industria chimică, Ed. tehnică, București, 1971, p. 86.
10. Box, G. E. P. și Draper, N. R., Evolutionary Operation, J. Wiley & Sons Inc. New York, 1969, p. 63.
11. Box, G. E. P., Connor, L. R., Consins, W. R., Davies, O. L., Himsworth, F. R. și Sillitto, G. P., The Design and Analysis of Industrial Experiments, Oliver and Boyd for Imperial Chemical Industries Ltd., London, 1963, p. 247.



ECATERINA VASILESCU
OANA IOACHIMESCU

Mecanismul dizolvării anodice a fierului în soluții apoase

532.73: 546.7

The paper reviews the main types of electrochemical mechanisms by which the anodic dissolution reaction of iron in aqueous solutions takes place as well as the way of establishing these mechanisms on the basis of the knowledge of the values of kinetic parameters.

În general, studiul mecanismului electrochimic al unei reacții de electrod urmărește elucidarea următoarelor probleme:

— ce reactanți și ce produse sînt implicate în reacția globală și care este numărul electronilor transferați în această reacție;

— care este calea urmată de reacție, adică secvența treptelor prin care reactanții se transformă în produse;

— care dintre aceste trepte determină viteza procesului global.

Prima problemă privește identificarea reactanților și a produselor de reacție, ceea ce se poate realiza prin diferite metode analitice. Pe de altă parte, pentru cazul particular al dizolvării anodice a fierului, faptul că în soluție se găsesc ioni feroși Fe^{2+} duce la concluzia că acest proces implică transferul a doi electroni.

Reacția globală se scrie, deci, sub forma:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$$

Cea de-a doua problemă, legată de secvența treptelor care constituie reacția globală, necesită determinarea coeficientului de transfer α și a ordinelor de reacție. Coeficientul de transfer se obține din panta Tafel, care la rîndul ei se calculează cunoscînd dependența densității de curent de potențialul aplicat, și anume:

$$b = \frac{\mathrm{d}\,E}{\mathrm{d}\log i} = \frac{2{,}303\,RT}{\alpha F}$$

Ordinul de reacție în raport cu ionii feroși se calculează după formula:

$$p_{Fe^{2+}} = \left(\frac{\mathrm{d}\log i}{\mathrm{d}\log c_{Fe^{2+}}}\right)_{E,\ pH}$$

În plus, dat fiindcă determinările experimentale au arătat că viteza de dizolvare anodică a fierului este influențată de pH-ul soluției, se calculează ordinul de reacție în raport cu ionii OH^- după formula:

$$p_{OH^-} = \left(\frac{\mathrm{d}\log i}{\mathrm{d}\log c_{OH^-}}\right)_{E,\ c_{Fe^{2+}}}$$

În sfîrșit, pentru a se stabili care dintre treptele individuale determină viteza procesului global, se scrie expresia densității de curent în funcție de potențial pentru o anumită treaptă presupusă determinantă de viteză, se calculează din această expresie panta Tafel și se compară această valoare calculată cu cea determinată experimental. Dacă se ajunge la o concordanță, înseamnă că într-adevăr treapta aleasă determină viteza procesului global. La fel trebuie să coincidă valorile calculate cu cele obținute experimental pentru ordinele de reacție.

Cinetica dizolvării anodice a fierului în soluții care nu conțin ioni de halogenuri

Cinetica reacției de dizolvare a fierului în soluții apoase se cercetează de mai mulți ani, fără a se fi putut ajunge la un punct de vedere unitar asupra mecanismului acestei reacții [1] din cauza multitudinii de factori care intervin în acest proces și care influențează asupra modului de desfășurare.

În anul 1947, K a b a n o v și L e i k i s [2] au măsurat viteza de dizolvare anodică a fierului în soluții alcaline și au confruntat rezultatele acestor măsurători cu datele obținute de K u z n e ț o v și I o f a [3] pentru dizolvarea fierului în soluții de acid clorhidric. Din această confruntare reiese că viteza de dizolvare în soluții alcaline este mult mai mare decît cea în soluții acide. B o n h o e f f e r și H e u s l e r [4] au observat experimental dependența de pH a supratensiunii de dizolvare anodică a fierului, atît în soluții alcaline, cît și în soluții acide, de unde rezultă că în cursul dizolvării trebuie să apară cel puțin o specie intermediară care implică ioni de oxidril. Ideea catalizei reacției prin intermediul ionilor OH^- este, la prima vedere, greu de acceptat pentru mediile acide unde concentrația acestor ioni este foarte redusă; în cazul de față se ia, însă, în considerare doar concentrația ionilor oxidril din vecinătatea suprafeței fierului și nu cea din soluție, iar această concentrație superficială poate fi asigurată prin disocierea electrolitică a moleculelor de apă adsorbite pe suprafața fierului.

1. *Mecanismul lui Heusler*

H e u s l e r [5] a dezvoltat teoretic un tip de mecanism pentru dizolvarea anodică a fierului pe baza constatării experimentale că există o deplasare a curbelor anodice densitate de curent—potențial odată cu modificarea *p*H-ului, fără a apărea, însă, vreo modificare a pantei Tafel. Aceste curbe au forma caracteristică a polarizării de transfer de sarcină (fig. 1). Deplasarea lor odată cu *p*H-ul soluției demonstrează faptul că dizolvarea anodică a fierului este catalizată de ionii oxidril. De asemenea, măsurătorile în condiții nestaționare prin metode de tranzienți galvanostatici duc la o valoare a capacității (obținută din curbele galvanostatice de conectare) mult mai ridicată decît valoarea capacității stratului dublu [6, 7]. Acest fapt dovedește existența unui produs intermediar activ pe suprafața fierului. S-a obținut ordinul de reacție față de ionii oxidril în condiții nestaționare $p_{OH^-} = 1$, iar în condiții staționare $p_{OH^-} = 2$. Această diferență de valori a condus la următoarele concluzii: în urma reacției unui atom de fier cu un ion OH^- apare un produs intermediar, care autocatalizează dizolvarea în continuare a fierului. Se știe că, pentru un *p*H dat, concentrația superficială de echilibru al ionilor oxidril este dată de potențialul aplicat. Dacă acesta suferă o modificare, în primul moment concentrația ionilor oxidril rămîne la valoarea sa inițială, nu are timp să varieze, iar fierul se dizolvă consumînd un singur ion OH^- pentru un atom de fier ($p_{OH^-} = 1$). Cu scurgerea timpului se formează un nou catalizator, prin consumarea unui alt ion oxidril, deci în condiții staționare se va determina $p_{OH^-} = 2$. Ca urmare a tuturor acestor constatări și raționamente, H e u s l e r a dezvoltat mecanismul privind dizolvarea anodică a fierului de forma următoare:

$$Fe + H_2O \rightleftarrows Fe \cdot H_2O_{ads} \quad (1)$$

$$Fe \cdot H_2O_{ads} \rightleftarrows FeOH^-_{ads} + H^+ \quad (2)$$

$$FeOH^-_{ads} \rightleftarrows (FeOH)_{ads} + e \quad (3)$$

$$(FeOH)_{ads} + Fe + OH^- \rightarrow FeOH^+ + (FeOH)_{ads} + 2e \quad (4)$$

$$FeOH^+ + H^+ \rightleftarrows Fe^{2+}\ aq \quad (5)$$

Treapta (3) de formare a catalizatorului este o reacție rapidă dintre un ion oxidril adsorbit și un atom de fier din rețea, acesta cedînd electroni către interiorul rețelei. Acestei trepte îi urmează reacția catalizatorului cu un al doilea ion oxidril (4), ceea ce duce la dizolvarea propriu-zisă a fierului metalic ca ion bivalent. Această treaptă este cea mai lentă și determină viteza procesului global. Ultima treaptă (5) reprezintă evoluția în mediu acid a ionului bazic de fier.

Conform ecuației generale Butler-Volmer se scrie expresia densității de curent în funcție de potențialul aplicat [$i = f(E)$], considerînd că treapta (2) determină viteza reacției globale:

$$i = k' \, \theta_{Fe} \, \theta_{FeOH} \, c_{OH^-} \exp \frac{2 \alpha FE}{RT} \quad (6)$$

unde θ_{Fe} și θ_{FeOH} sînt gradele de acoperire cu atomi de fier, respectiv cu intermediari $FeOH_{ads}$, iar c_{OH^-} concentrația superficială de ioni oxidril. Gradul de acoperire θ_{FeOH} nu este o constantă, ci depinde de potențial și de concentrația ionilor oxidril, conform relației:

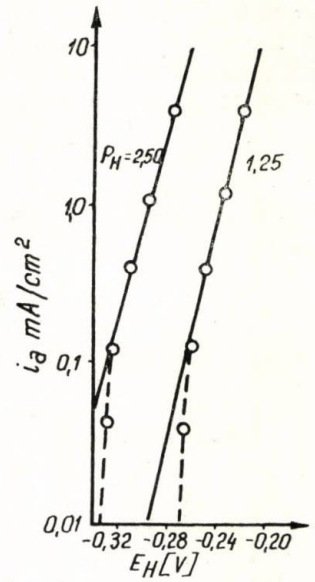


Fig. 1. Curba de polarizare anodică a fierului în soluția de $HClO_4/NaClO_4$ 0,5 M în absența oxigenului, la 25°C și la două *p*H-uri diferite (după Bonhoeffer și Heusler).

$$\theta_{FeOH} = k'' \, c_{OH^-} \exp \frac{FE}{RT} \quad (7)$$

și atunci relația densitate de curent—potențial (6) se scrie sub forma:

$$i = K \, \theta_{Fe} \, c^2_{OH^-} \exp \frac{(1 + 2\alpha) \, FE}{RT} \quad (8)$$

de unde se calculează valoarea pantei Tafel:

$$\frac{dE}{d \log i} = \frac{2{,}303 \, RT}{(1+2\alpha) \, F} = 30 \ mV \quad (9)$$

ținînd seama că valoarea coeficientului de transfer este $\alpha = 0{,}5$. Se observă că valoarea calculată pentru panta Tafel este în concordanță cu cea determinată experimental.

Un tip de mecanism pentru dizolvarea anodică a fierului în soluții acide foarte asemănător cu cel al lui Heusler, dar modificat prin apariția unui intermediar superficial de forma [Fe(FeOH)], a fost dat de L o r e n z, Y a m a o k a și F i s c h e r [8] pentru soluții de acid clorhidric cu *p*H-uri ce depășesc 1,5—2 și anume:

$$Fe + H_2O \rightleftarrows Fe \cdot H_2O_{ads} \quad (1)$$

$$Fe \cdot H_2O_{ads} \rightleftarrows FeOH^-_{ads} + H^+ \quad (2)$$

$$FeOH^-_{ads} \rightleftarrows (FeOH)_{ads} + e \quad (3)$$

$$(FeOH)_{ads} + Fe \rightleftharpoons [Fe(FeOH)]_{ads} \quad (10)$$

$$[Fe(FeOH)]_{ads} + OH^- \rightarrow FeOH^+ + (FeOH)_{ads} + 2e \quad (11)$$

$$FeOH^+ + H^+ \rightleftarrows Fe^{2+}\ aq \quad (5)$$

Se pare că, deși nu se cunoaște exact compoziția chimică a catalizatorului, reacția de transfer bielectronic este favorizată în forma (11), adică prin intermediul complexului superficial $[Fe(FeOH)]_{ads}$, decît în forma (4) descrisă de Heusler.

2. *Mecanismul lui Hurlen*

Pornind de la aceleași date experimentale ca și cele determinate de Heusler, și anume $p_{OH^-} = 1$ și $b = 30$ mV, Hurlen [9] a presupus că dizolvarea anodică a fierului are loc conform reacției globale:

$$2\ Fe + OH^- \rightleftarrows 2\ Fe^{2+} + OH^- + 4e \qquad (12)$$

adică la fiecare doi atomi de fier revine o moleculă de apă, respectiv un ion oxidril, care interacționează doar cu unul dintre acești atomi de fier, conform reacției:

$$Fe + OH^- \rightleftarrows Fe^{2+} + OH^- + 2e \qquad (13)$$

ceea ce facilitează ionizarea celui de-al doilea atom de fier:

$$Fe \rightleftarrows Fe^{2+} + 2e \qquad (14)$$

3. *Mecanismul lui Bockris și Kelly*

Bockris și Kelly [10—11] au dezvoltat un alt tip de mecanism pentru dizolvarea anodică a fierului în soluții acide, bazat de asemenea pe ideea catalizei prin ioni oxidril. Acești autori au obținut experimental panta Tafel $b = 40$ mV și ordinul de reacție în raport cu ionii oxidril $p_{OH^-} = 1$ (în condiții staționare). În conformitate cu aceste date cinetice, treptele implicate în reacția globală de dizolvare anodică a fierului sînt următoarele:

$$Fe + H_2O \rightleftarrows FeOH + H^+ + e \qquad (15)$$

$$FeOH \rightarrow Fe\ OH^+ + e \qquad (16)$$

$$FeOH^+ + H^+ \rightarrow Fe^{2+}\ aq. \qquad (5)$$

Se presupune treapta (16) ca fiind determinantă de viteză, celelalte trepte fiind reacții de echilibru. Se scrie atunci expresia densității de curent în funcție de potențial pentru treapta (16) determinantă de viteză, astfel:

$$i = 2Fk\,\theta_{FeOH}\,\exp\left[\frac{(1-\alpha)\,FE}{RT}\right] \qquad (17)$$

Cantitatea θ_{FeOH} se calculează din condiția de echilibru scrisă pentru ecuația (15) și se găsește sub forma:

$$\theta_{FeOH} = \frac{1}{K}\,\frac{1}{c_{H^+}}\,\exp\frac{FE}{RT} \qquad (18)$$

sau, introducînd constanta de echilibru $K_W = c_{H^+} \cdot c_{OH^-}$, se scrie:

$$\theta_{FeOH} = \frac{1}{K \cdot K_W}\,c_{OH^-}\,\exp\frac{FE}{RT} \qquad (19)$$

Introducînd această relație în ecuația (17) și înlocuind $k' = \dfrac{k}{K\,K_W}$ se găsește că expresia densității curentului anodic în funcție de potențial este următoarea:

$$i = 2\,F\,k'\,c_{OH^-}\,\exp\frac{(2-\alpha)\,FE}{RT} \qquad (20)$$

din care, presupunînd $\alpha = 0{,}5$, se calculează panta Tafel:

$$\frac{dE}{d\log i} = \frac{2{,}303\ RT}{F}\,\frac{1}{2-\alpha} = 40\ mV, \qquad (21)$$

precum și ordinul de reacție în raport cu ionii oxidril:

$$p_{OH^-} = \frac{d\log i}{d\log c_{OH^-}} = 1 \qquad (22)$$

Se vede că valorile calculate pe baza acestor raționamente coincid cu cele determinate experimental, ceea ce confirmă justețea mecanismului propus de Bockris și Kelly.

4. *Mecanismul Eichkorn și Lorenz*

Deosebirile esențiale care rezultă din modul de tratare a cineticii dizolvării anodice a fierului de către Heusler, pe de o parte, și de către Bockris și Kelly, pe de altă parte, au fost explicate de Lorenz și Eichkorn [12]. Acești autori și-au propus să demonstreze influența structurii metalului, mai precis a numărului de atomi activi de pe suprafață, asupra mecanismului dizolvării anodice a fierului în soluții acide care nu conțin substanțe superficial active. Lucrînd pe probe de fier foarte pur, cu o densitate foarte mică de defecte, ei au obținut următoarele date cinetice:

în condiții staționare:	în condiții nestaționare:
$b = 40$ mV	$b = 60$ mV
$p_{OH^-} = 1$	$p_{OH^-} = 0{,}5$

iar pentru probe de fier puternic deformat, cu o densitate mare de defecte:

în condiții staționare	în condiții nestaționare
$b = 30$ mV	$b = 60$ mV
$p_{OH^-} = 2$	$p_{OH^-} = 1$

Se observă că, în primul caz, datele cinetice obținute se încadrează într-un mecanism de reacție de tip Bockris și Kelly, pe cînd în cel de-al doilea caz, datele cinetice sînt în concordanță cu un mecanism de tip Heusler. Aceste două căi de reacție, diferite în funcție de starea suprafeței fierului ce se dizolvă anodic, sînt arătate în schema următoare:

$$Fe + H_2O \rightleftarrows Fe \cdot H_2O_{ads} \qquad (1)$$

$$Fe \cdot H_2O_{ads} \rightleftarrows FeOH_{ads} + H^+ \qquad (2)$$

$$FeOH_{ads} \rightleftarrows (FeOH)_{ads} + e \qquad (3)$$

Fe_{40} $\qquad$ Fe_{30}

$$(FeOH)_{ads} \rightarrow FeOH^+ + e \qquad (16)$$

$$(FeOH)_{ads} + Fe \rightleftarrows [Fe(FeOH)]_{ads} \qquad (10)$$

$$[Fe(FeOH)]_{ads} + OH^- \rightarrow FeOH^+ + (FeOH)_{ads} + 2e \qquad (11)$$

$$FeOH^+ + H^+ \rightleftarrows Fe^{2+}\ aq \qquad (5)$$

Tabela 1

VALORILE PENTRU PANTA TAFEL ANODICĂ b ŞI PENTRU ORDINUL DE REACŢIE FAŢĂ DE IONII OXIDRIL p_{OH^-}, OBŢINUTE DE DIFERIŢI AUTORI, ÎN DIFERITE MEDII

Compoziţia soluţiei	Intervalul de pH	Metode staţionare		Metode nestaţionare		Autori
		b	p_{OH^-}	b	p_{OH^-}	
$NaClO_4 + HClO_4$	0—4	30	2	60	1	Heusler
$KCl + KCl + FeCl_2$	0—4	30	1	—	—	Hurlen
$Na_2SO_4 + FeSO_4$	1,2—4,9	40	1	60	0,5	Bockris
$H_2SO_4 + Na_2SO_4$	1—3,3	40	1	—	—	Kelly

Ambele căi de reacţie presupun formarea intermediarului $(FeOH)_{ads}$ pe suprafaţa fierului (etapa 3) printr-o reacţie de echilibru. Mai departe, în cazul mecanismului denumit convenţional Fe_{40} (panta Tafel = 40mV), din aceşti intermediari de tip $(FeOH)_{ads}$ se formează ioni $FeOH^+$ (etapa 16), iar în cazul mecanismului Fe_{30} (b = 30 mV) se formează un complex superficial $[Fe(FeOH)]_{ads}$ ale cărui condiţii de apariţie prin reacţia (10) sînt determinate de activitatea superficială a substratului. Acest complex acţionează ca un catalizator, reducînd energia necesară desprinderii unui atom de fier de pe suprafaţă. Ambelor căi de reacţie le este comună hidroliza ionilor bazici de fier (reacţia 5).

Mecanismul de dizolvare anodică a fierului de tip Fe_{30} (mecanismul Heusler), şi în particular reacţia de formare a catalizatorului [Fe(FeOH)], necesită o stare foarte activă a suprafeţei cu o densitate foarte mare de defecte. Complexul superficial se formează, probabil, chiar pe aceste defecte sau în imediata lor apropiere, pe atomii deja formaţi. Pentru ca acest proces să poată avea loc, trebuie ca concentraţia acestor adatomi pe suprafaţa fierului expus dizolvării să fie suficient de mare, adică energia liberă necesară formării adatomilor să fie scăzută. Spre deosebire de acest caz, cel al mecanismului Fe_{40} (de tip Bockris şi Kelly) priveşte o suprafaţă metalică cu o densitate foarte mică de defecte, cu feţe cristaline orientate diferit, dar fără a fi deranjate. Între aceste suprafeţe cristaline apar dislocaţii unde este posibilă formarea intermediarilor de tip $(FeOH)_{ads}$; lucrul necesar desprinderii atomilor de fier avînd însă o valoare destul de ridicată, nu mai poate avea loc etapa (10), de formare a complexului superficial $[Fe(FeOH)]_{ads}$, şi procesul global urmează un mecanism de tip Bockris-Kelly.

Există posibilitatea de trecere de la un tip de mecanism la celălalt, prin modificări aduse suprafeţei metalice. De exemplu, trecerea de la mecanismul Fe_{30} la Fe_{40} se poate face micşorînd numărul centrilor activi de pe suprafaţă prin adăugarea unui inhibitor sau prin temperarea fierului în vid la o temperatură ce depăşeşte temperatura sa de recristalizare. Trecerea inversă poate avea loc prin deformări ale metalului recopt.

Din cele arătate rezultă o diversitate de date cinetice privind mecanismul de dizolvare anodică a fierului obţinute de diferiţi autori; aceste date sînt centralizate în tabelul 1, de unde se observă că valorile determinate pentru panta Tafel b şi ordinul de reacţie p_{OH^-} depind nu numai de metoda de cercetare folosită (staţionară sau nestaţionară), ci şi de compoziţia şi pH-ul soluţiei în care fierul este supus dizolvării anodice.

Bibliografie

1. Florianovici, G. M., Sokolova, L. A. şi Kolotîrkin I. M., Electrohimia, **3**, 1967. p. 1 027.
2. Kabanov, B. N. şi Leikis, D. I., Dokl. Ak. S.S.S.R. **58**, 1947, p. 1 685.
3. Kuznețov, B. şi Iofa, Z. A., J. Fiz. Himii **21**, 1947, p. 201.
4. Bonhoeffer, K. F. şi Heusler, K. E., Z. Phys. Chem. **8**, 1956, p. 390.
5. Heusler, K. E., Z. Electrochem. **62**, 1958, p. 582.
6. Heusler, K. E., Discuss. Faraday Soc. **1**, 1947, p. 259.
7. Gerischer, M., Z. Elecrochem. **57**, 1953, p. 604.
8. Lorenz, W. J., Yamaoka, H. şi Fischer, H., Ber. Bunsenges. Phys. chem. **67**, 1963, p. 932.
9. Hurlen, T., Acta. Chem. Scand. **14**, 1960, p. 1533.
10. O'M. Bockris, J., Drazic, D. şi Despic, A. Electrochim. Acta **4**, 1961, p. 325.
11. Kelly, E. J., J. Electrochem. Soc. **112**, 1962, p. 124.
12. Eichkorn, G., Lorenz, W. J., Albert, L. şi Fisher, H., Electrochim. Acta, **13**, 1968, p. 183.

VIORICA NIȚU
LIANA ROMAN
EMILIA BAY

Un nou agent de luciu la nichelarea electrolitică

D.C.669.248

The effects of different brightening additions on deposition of nickel on copper support were studied by potentiostatic technique.
The efficiency of different brightening agents in nickel electrolytes was appreciated from Tafel slopes and exchanges current densities of overvoltages-current diagrams.
The values of current densities and potentials needed for getting the brightening deposits were established from these polarisation curves.

Posibilitatea depunerii de acoperiri metalice lucioase prin adăugarea în baia electrolitică a unor mici cantități de inhibitori sau de agenți de luciu a constituit subiectul unor studii intense. În particular, în cazul depunerii de nichel lucios, au fost utilizați cu succes mulți asemenea agenți de adiție [1—3]. Pe lîngă efectul moleculelor sau al ionilor de inhibitor neîncărcate, mai apare un efect de inhibare, cauzat de produsele de reducere a adsorbaților, acesta fiind cunoscut, în general, ca un efect de inhibare secundar. Acoperirile obținute din asemenea băi cu agenți de luciu conțin adesea cantități mari de substanțe străine și este în general acceptat faptul că acești agenți de luciu suferă o modificare la catod sau la anod, produsele de descompunere putînd acționa, la rîndul lor, ca inhibitori în procesul de electrodepunere.

Dezvoltarea industriei galvanotehnice din țara noastră a necesitat folosirea pînă în prezent, pentru obținerea depunerilor lucioase, a unor agenți de luciu din import. S-a inițiat acest studiu în scopul selecționării unor adaosuri dintr-un lot de substanțe organice care sînt sintetizate în cadrul industriei chimice din țara noastră.

Partea experimentală

Metoda utilizată a fost aceea a trasării curbelor potențiostatice $i = f(E)$, corelată cu determinări calitative ale straturilor electrodepuse. Încercările au fost efectuate într-un electrolit de nichelare cu conținut diferit de adaosuri de luciu. Electrolitul constînd din: $NiSO_4 . 7H_2O$ — 300 g/l, $NiCl_2 . 6H_2O$ — 60 g/l, H_3BO_3 — 40 g/l a fost preparat prin dizolvarea reactivilor chimic puri în apă distilată. Unele dintre adaosurile utilizate sînt prezentate în tabelul 1. S-a lucrat în băi termostatate, la 60°C, cu o precizie de ± 2°C.

Celula de lucru, confecționată dintr-un balon din sticlă Jena prevăzut cu patru șlifuri, pentru fixarea electrodului de lucru, confecționat din tablă de cupru electrolitic, sub formă de disc cu o suprafață de 1 cm², a electrodului auxiliar, confecționat din tablă de nichel electrolitic pur, cu o suprafață de 4 cm², a capilarei Luggin și a fritei pentru agitarea cu aer, este prezentată în figura 1.

Electrozii de lucru au fost lustruiți mecanic, degresați chimic și catodic, înainte de fiecare determinare.

Montajul potențiostatic clasic utilizat pentru trasarea curbelor potențiostatice este prezentat în figura 2.

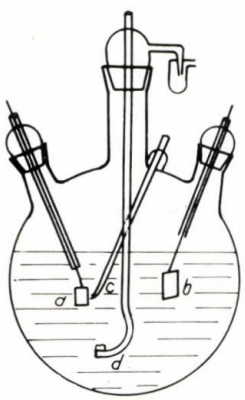


Fig. 1. Celula de lucru:
a — electrodul de lucru; *b* — electrodul auxiliar; *c* — capilara Luggin; *d* — frita pentru agitare prin barbotare de aer.

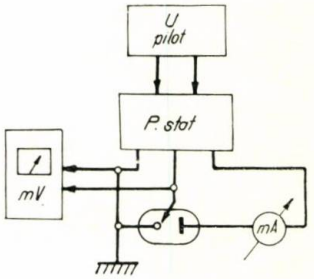


Fig. 2. Montajul electric.

Tabelul 1

ADAOSURI ORGANICE EXPERIMENTATE

Nr.	Adaos	g/l	Domeniul de potențial mV(ESC)	Domeniul de densități de curent A/dm²	b mV(ESC)	i_0 A/dm²	Aspectul depunerii
1		—	−555 ··· −1300	0,275 − 15	−129	6,6	mat
2	Hidrazida acidului izonicotinic	0,05	−600 ··· −845 −845 ··· −1060	0,03 − 3,2 3,2 − 10,5	−265	$8{,}1 \cdot 10^{-2}$	semilucios lucios
3	8-Oxichinolină	0,2	−555 ··· −800 −800 ··· −1020	0,02 − 2,4 2,4 − 8,8	−390	$2{,}6 \cdot 10^{-1}$	semilucios lucios
4	Cloramina B	1	−825 ··· −1165	0,3 − 4,5	−460	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$	semilucios
5	Hidroxichinolină, acid naftalen-disulfonic, sare de Na	0,025 1	−765 ··· −1400	0,055 − 6,2	−595	$1{,}6 \cdot 10^{-1}$	semilucios
6	Hidroxichinolină, cloramina B acid naftalen-6-disulfonic, sare de Na	0,025 1 1	−705 ··· −900 −900 ··· −1130	0,12 − 2,7 2,7 − 13,3	−392,5	$4{,}2 \cdot 10^{-2}$	semilucios luciu oglindă
7	Sulfatiazol	0,2	−750 ··· −1150 −1150 ··· −1195	0,012 − 3,2 3,2 − 3,6	−450	$4{,}1 \cdot 10^{-2}$	semilucios luciu oglindă
8	Agent de luciu ICTCM	—	−705 ··· −850 −850 ··· −1200	0,02 − 2 2 − 12	—	$3{,}9 \cdot 10^{-2}$	lucios luciu oglindă

(Sursa de tensiune pilot, figurată în schemă, este încorporată în potențiostatul de tip „PRT" 500LC", producție Tacussel).

Luciul a fost determinat cu un aparat de tip Erichsen 259/F.

Rezultate și discuții

Rezultatele măsurătorilor sînt prezentate în figurile 3, 4, 5, 6 și în tabelele 1 și 2.

În tabelul 1 se prezintă o parte dintre adaosurile organice experimentate și datele determinate pe baza curbelor *3* și *4*: domeniile de densități de curent și de potențial în care se obține luciul, pantele Tafel corelate cu gradul de ireversibilitate al procesului (*b*), densitățile curenților de schimb (i_0), mărime ce indică viteza de reacție a reducerii nichelului.

În figura 3 sînt prezentate curbele de polarizare $i = f(E)$, ridicate pentru electroliții prezentați în tabelul 1. Alura curbelor este aceeași pentru diferitele compoziții de electroliți de nichelare utilizate. După

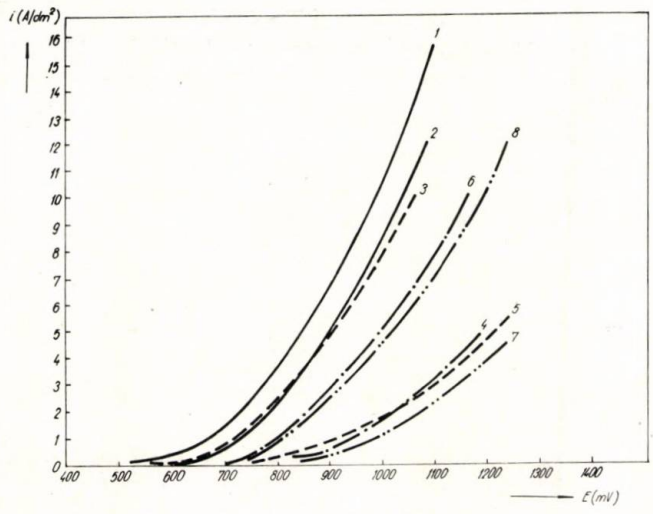


Fig. 3. Dependența potențialului electrodului de lucru de densitatea de curent.

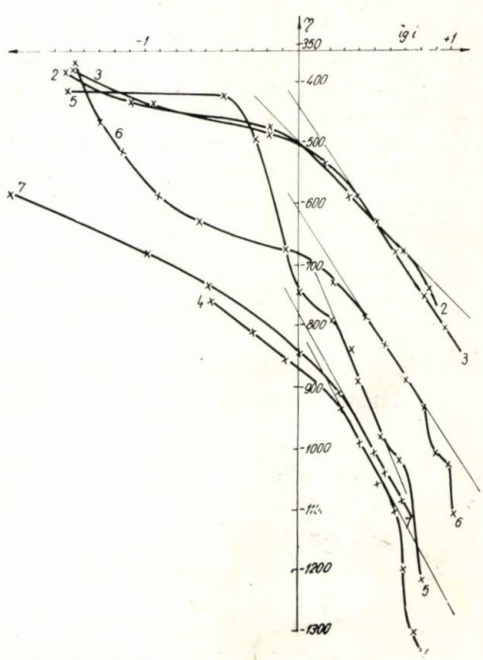


Fig. 4. Dependența supratensiunii de logaritmul densității de curent.

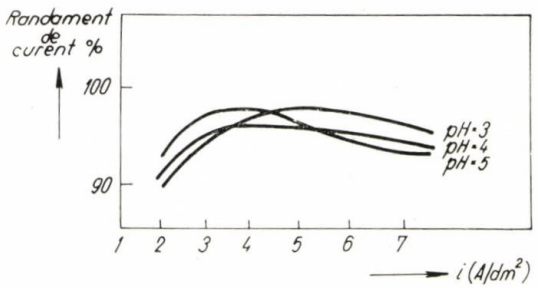


Fig. 5. Dependența randamentului de curent de densitatea de curent la diferite valori ale *p*H-ului pentru agentul de luciu ICTCM.

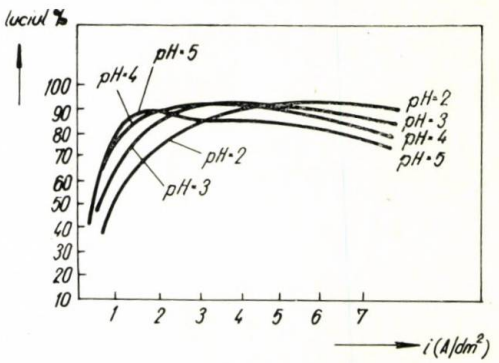


Fig. 6. Dependența luciului de densitatea de curent pentru agentul de luciu realizat de ICTCM.

Tabelul 2

Parametrul studiat	Domeniul de valori	Valoarea optimă
*p*H	2—5	3,5
Temperatură, °C	25—70	60
Densitate de curent, A/dm²	2—11	5
Randament catodic, % .	95—97	...

cum se observă din figură, adaosurile organice măresc polarizarea catodică.

În figura 4 sînt prezentate curbele semilogaritmice η—log i pentru compozițiile de electroliți prezentate în tabelul 1, pe baza cărora au fost calculate valorile densității curentului de schimb și a pantei Tafel. Se observă că toate adaosurile organice micșorează viteza de depunere din soluția de bază, crescînd gradul de ireversibilitate al procesului.

După aspectul depunerilor, se constată o diferențiere a gradului de luciu. Cele mai bune rezultate se obțin cu adaosurile 6,7,8 (luciul oglindă), adaosurile 6 și 8 avînd avantajul de a da depuneri foarte lucioase într-un domeniu de densități de curent mai larg.

Experimentările în celula Hull confirmă concluziile anterioare.

Încercările privind tensionarea straturilor depuse duc la constatarea că, dintre depunerile lucioase, cele obținute cu electroliții care conțin adaosurile 6 și 8 sînt practic lipsite de tensiuni.

Încercările efectuate în fază-pilot cu electroliții de nichelare care conțin adaosurile de luciu 6 și 8 nu au dat, însă, rezultatele scontate. Stabilitatea în timp a agentului de luciu 6 este mică. Produsele de descompunere a substanțelor utilizate au apărut la scurt timp după începerea experimentărilor, provocînd formarea de depunerii întunecate la culoare, în zona densităților mici de curent.

Rezultate foarte bune din punctul de vedere al luciului, aderenței depunerii, stabilității în timp a electrolitului, domeniilor de *p*H, de densitate de curent, s-au obținut cu agentul de luciu realizat de ICTCM, după cum se poate constata din figurile 5 și 6.
Din măsurătorile de randament de curent și de luciu se observă că valorile nu diferă mult, la diferite *p*H-uri, pentru diferite densități de curent.

În final s-au stabilit parametrii de lucru optimi pentru electrolitul care conține adaosul de luciu 8, care se utilizează industrial cu rezultate bune. În decursul unui timp îndelungat de utilizare nu au apărut nici un fel de inconveniente din punctul de vedere al calității depunerii și al utilizării băii.

Bibliografie

1. Balakrishnan, K. și Fischer, H., Trans. Inst. Met. Finish. 43, nr. 5, 1965, p. 192.
2. Raub, E. și Müller, K., Metalloberfläche, 17, nr. 4, 1963, p. 97
3. Levett, M. J., Cudd, A. F. și Cox, J. L., J. Inst. Metals, 96, nr. 6, 1968, p. 125.

DORU CONSTANTINESCU
ION ATANASIU

Pile de combustie cu combustibil lichid

II. Electrodul de combustie. Electrozi poroşi de nichel şi de nichel cu platină*

D.C.621.352.6

The paper presents the way of obtaining some porous electrodes from nickel and nickel with platinum as well as their behaviour in the electrochemical oxidation process of hydrazine and methanol. On the basis of the experiments carried out, the conclusion was reached that the porous electrodes obtained from nickel powder got by chemical and electrochemical way, formed at pressures of 700—1000 kg/sq. cm and sinterised in hydrogen atmosphere can be used in combustion piles with hydrasine. For methanol oxidation, only porous electrodes from nickel with platinum can be used.

Modul de realizare a electrozilor destinaţi oxidării combustibililor lichizi nu diferă principial de cel folosit la confecţionarea electrozilor difuzivi de gaz [1]. În ambele cazuri se tinde spre obţinerea unei structuri poroase, în care catalizatorul să se găsească cît mai fin dispersat. Necesitatea unui contact bifazic simplifică, însă, procedeele de realizare a electrozilor din pilele cu combustibil lichid, mai ales dacă aceştia lucrează în regim difuzional, cu ambele feţe.

Primii electrozi folosiţi la oxidarea metanolului erau formaţi din platină depusă pe diferite suporturi poroase: cărbune [2], nichel [3], platină [4]. Oxidarea metanolului pe astfel de electrozi se oprea la acid formic, randamentul fiind, deci, sub 66,7%. Folosindu-se drept catalizator un amestec de metale nobile [5], ca, de exemplu, Rh şi Pt [6], s-a constatat o creştere a randamentului (pînă la 83,3%).

Pentru a se putea înlocui metalele platinice, s-a studiat şi comportarea altor metale în procesul de oxidare a metanolului. Încercările făcute au arătat că nichelul Raney este printre puţinii catalizatori necostisitori care pot fi folosiţi în procesul anodic. Folosirea electrozilor de nichel Raney în pilele cu metanol a fost semnalată la început în lucrările [7—9], iar apoi în monografia lui J u s t i [10].

Gama catalizatorilor care ar putea fi folosiţi pentru oxidarea electrochimică a hidrazinei este mai largă decît în cazul metanolului. Aşa se şi explică diversitatea metalelor pe care a fost studiată această reacţie: mercur, argint [11], platină platinată [12], platină acoperită cu oxizi [13], aur [14, 15], paladiu [16, 17], cărbune cu platină [18], nichel [19], metale neplatinice din grupa a VIII-a (Cu, Ni, Fe) [20] sau fosfurile acestor metale [21].

În cadrul experienţelor efectuate s-au realizat şi s-au studiat următoarele tipuri de electrozi poroşi:

— electrozi poroşi de nichel;

— electrozi poroşi de nichel cu platină;

— electrozi poroşi de nichel cu catalizator de nichel Raney.

Combustibilii lichizi folosiţi au fost: alcoolul metilic şi hidrazina.

Metodele experimentale folosite pentru studierea caracteristicilor electrozilor de combustie au făcut obiectul lucrărilor [1, 22]. În cele ce urmează vor fi prezentate rezultatele obţinute în cazul electrozilor poroşi de nichel şi de nichel cu platină.

Procedeul de obţinere

Electrozii poroşi de nichel au fost confecţionaţi din pulbere de nichel obţinută pe cale chimică (reducerea oxalatului în curent de hidrogen) şi pe cale electrochimică. Puritatea acestor pulberi a fost de 99,6% Ni şi, respectiv, 95,5% Ni.

Trecînd pulberile prin site metalice, s-au separat numai fracţiunile cu un diametru mai mic de 45 μ, care au fost supuse omogenizării timp de 12 ore. Pulberea omogenizată a fost presată la o presă cu platane mobile, capabile să asigure un paralelism perfect între cele două suprafeţe de presare. Matriţa din oţel inoxidabil a avut diametrul interior de 30 mm. Pentru distribuţia uniformă a presiunii s-au folosit două poansoane, ambele cu o uşoară conicitate. Electrozii au fost supuşi presării timp de 40 s. Presiunea de lucru a variat între 750 şi 1 500 kg/cm^2 (tabelul 1).

În urma presării, s-au obţinut brichete circulare, perfect plane, cu grosimi cuprinse între 0,4 şi 1 mm. Aceste brichete au fost în continuare sinterizate la 680°C, în curent de hidrogen. Temperatura cuptorului a crescut cu 9—10°C/min pînă la 300°C şi cu 6—7°C/min pînă la 600°C. La temperatura de 680°C, electrozii au fost menţinuţi timp de 40 min. Pentru a se asigura o sinterizare uniformă, cuptorul a fost umplut cu pulbere de oxid de aluminiu. Răcirea cuptorului, efectuată tot sub curent de hidrogen, s-a realizat cu apă la temperatura obişnuită, obţinîndu-se o viteză de răcire de 8—10°C/min.

* Nota I a apărut în Rev. Chim. 25, nr. 2, 1974, p. 119.

Tabelul 1

ELECTROZI POROȘI DE NICHEL

Nr. crt.	Presiunea, kg/cm²	Cantitatea de pulbere, g	Natura pulberii de nichel
1	750	2,5	Redusă chimic
2	750	4	Redusă chimic
3	1000	4	Redusă chimic
4	1250	4	Redusă chimic
5	1500	4	Redusă chimic
6	750	2,5	Redusă electrochimic
7	750	4	Redusă electrochimic
8	1000	4	Redusă electrochimic
9	1250	4	Redusă electrochimic
10	1500	4	Redusă electrochimic

Pentru realizarea electrozilor poroși de nichel cu platină, s-a plecat de la electrozi poroși de nichel, în interiorul cărora s-a introdus catalizatorul de platină. Această operație, vizînd creșterea activității electrochimice a electrozilor, s-a efectuat prin mai multe metode:

1. O primă metodă a constituit-o imersarea eletctrozilor într-o soluție de acid hexacloroplatinic, urmată de reducerea termochimică a acestuia, la temperatura de 40—70°C, timp de 24 h.

2. Deoarece metoda descrisă necesită o durată mare de impregnare, s-a intensificat acest proces prin impregnare sub vid.

Pentru o impregnare uniformă, poziția electrozilor a fost alternată din timp în timp, astfel ca ambele fețe să intre în contact direct cu soluția de acid hexacloroplatinic. După impregnare, electrozii au fost supuși unui tratament termic, timp de 2 h, la 50°C. S-a folosit o soluție de acid hexacloroplatinic de 4—8 g/l $H_2PtCl_6 . 6H_2O$.

3. Cea de-a treia metodă, asemănătoare în principiu cu cea folosită la confecționarea electrozilor de oxigen [1], constă în reducerea ionilor de platină, pe suportul poros de nichel, prin folosirea azotatului de mangan (sau cobalt), în prezența hidroxidului de potasiu. Pentru aceasta, electrozii poroși de nichel au fost imersați într-o soluție de acid hexacloroplatinic și azotat de mangan, în exces de sare de mangan, timp de 10 h, la 50—60°C, și apoi au fost introduși în KOH 6 N, timp de 2—10 h, la temperatura de 30—50°C. S-a evitat în permanență contactul electrozilor cu aerul. Excesul de Mn^{2+} este necesar pentru reducerea întregii cantități de platină prezentă în porii electrodului. O variantă a acestei metode a constat din impregnarea inițială a electrozilor cu soluția de KOH 6 N, timp de 6—10 h, la 50—60°C și introducerea ulterioară a electrozilor în soluția de acid hexacloroplatinic și azotat de mangan.

Cantitatea de platină depusă prin procedeele descrise este de 2—3 mg Pt/l cm² suprafață aparentă. Cantitatea foarte mică de platină depusă nu modifică, în cazul primelor două metode, caracteristicile structurale ale electrozilor poroși de nichel. Aplicarea celei de-a treia metode modifică structura poroasă a electrozilor, deoarece simultan cu depunerea platinei se formează cantități apreciabile de oxizi.

Caracteristicile electrozilor poroși de nichel

1. *Caracteristicile structurale ale electrozilor poroși de nichel*

Porozitatea electrozilor poroși de nichel [1] a variat atît în funcție de presiunea de formare, cît și de natura pulberii de nichel folosită. Rezultatele unor determinări și calcule ale porozității, pentru electrodul 2, sînt prezentate în figura 1. Valorile parametrilor structurali sînt: volumul porilor 0,0787 cm³/g, porozitatea totală 40%, raza cea mai probabilă ~ 9 400 Å.

Odată cu creșterea presiunii de formare a electrozilor porozitatea lor scade (fig. 2); la presiuni egale, electrozii confecționați din pulbere de nichel electrolitică au o porozitate mai mare decît cei obținuți din pulbere redusă pe cale chimică. Explicația acestei diferențe este probabil legată de caracteristicile dife-

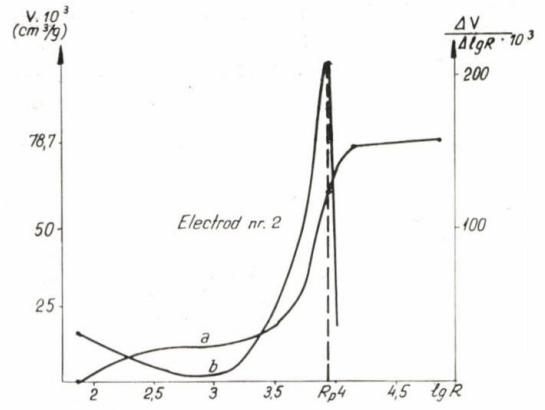


Fig. 1. Dependența dintre volumul și raza porilor: *a* — în coordonate $V_{pori} - \lg R$; *b* — în coordonate $\frac{\Delta V}{\Delta \lg R} - \lg R$;

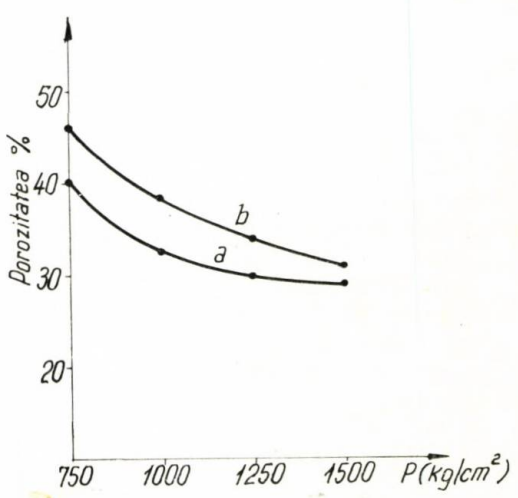


Fig. 2. Dependența dintre porozitatea electrozilor și presiunea de formare: *a* — electrozi obținuți din pulbere de nichel redusă chimic; *b* — electrozi obținuți din pulbere electrolitică de nichel.

rite ale celor două pulberi (formă, compresibilitatea etc.)

2. *Caracteristicile electrochimice ale electrozilor poroşi de nichel*

Înainte de a se studia comportarea nichelului poros în procesul de oxidare a combustibilului lichid, au fost efectuate o serie de determinări pe electrozi de geometrie simplă. Aplicînd metoda potenţiodinamică (6,6 mV/s), s-a studiat comportarea nichelului în soluţii alcaline de metanol şi hidrazină. Rezultatele obţinute (fig. 3) au arătat că hidrazina se oxidează pe nichel într-o zonă largă de potenţial (—800 pînă la —500 mV); în această zonă de potenţial, metanolul nu se oxidează pe nichel, prezenţa sa în soluţie producînd numai o uşoară deplasare a potenţialului de degajare a oxigenului.

Oxidarea hidrazinei la potenţiale mai electropozitive este împiedicată, probabil, de pasivarea nichelului. Această ipoteză este sprijinită şi de dependenţa constatată experimental între valoarea maximului de pe curbă şi pretratarea catodică a nichelului.

Valoarea potenţialului staţionar (~ —875 mV), apropiată de potenţialul electrodului de hidrogen în soluţie puternic alcalină, constituie un indiciu asupra participării hidrogenului în reacţia de electrod.

Trecînd de la electrozi cu geometrie simplă la electrozi poroşi, caracterul comportării nichelului în soluţii alcaline de hidrazină şi metanol nu se modifică (fig. 4).

Din cele prezentate rezultă că electrozii poroşi de nichel pot fi folosiţi numai pentru oxidarea hidrazinei.

Creşterea porozităţii electrozilor are drept efect micşorarea polarizării acestora, la densităţi de curent egale (fig. 5). Electrozii obţinuţi din pulbere redusă pe cale chimică, care au porozitatea mai mică decît cei obţinuţi din pulbere electrolitică, prezintă caracteristici electrochimice superioare. Acest fapt se explică probabil prin activitatea mai mică a pulberii electrochimice, care conţine oxizi şi impurităţi rămase din timpul procesului de fabricaţie.

Caracteristicile apropiate ale electrozilor 2 şi 3 (fig. 5) pot fi explicate prin interdependenţa dintre raza porilor şi mărimea suprafeţei de contact bifazic. Presiuni de formare mai mici conferă electrozilor porozităţi mai mari; suprafaţa interioară a porilor este, însă, influenţată şi de raza porilor, făcînd astfel foarte complicată dependenţa dintre presiunea de formare şi suprafaţa de contact. Înrăutăţirea caracteristicilor electrochimice ale electrozilor obţinuţi la presiuni mai mari de 1 000 kg/cm² este determinată de creşterea apreciabilă a procentului de micropori, prin care transferul de masă se realizează mai greu.

Grosimea electrozilor nu are o influenţă determinată asupra caracteristicilor electrochimice ale acestora (fig. 6). Astfel, pentru electrozi cu acelaşi diametru şi pregătiţi în mod identic, dar cu masă diferită (4 g şi, respectiv, 2,5 g), curbele de polarizare sînt destul de apropiate. Rezultatele acestei experienţe, obţinute atît pe electrozii formaţi din pulbere redusă chimic, cît şi electrochimic, ne arată că reacţia de oxidare are loc cu precădere în straturile periferice. Distanţarea mai accentuată a curbelor caracteristice electrozilor obţinuţi din pulbere electroli-

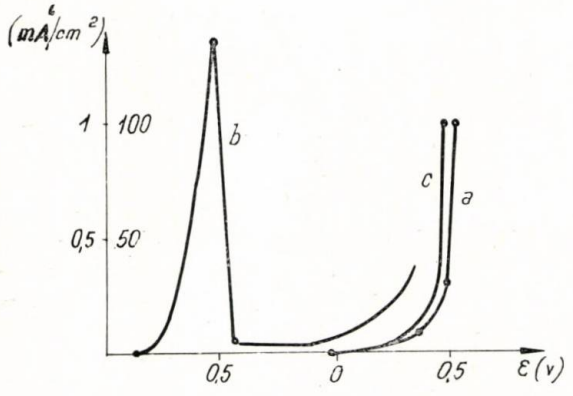


Fig. 3. Comportarea anodică a nichelului lucios în soluţie alcalină:
a — KOH 6 N; *b* — KOH 6 N, N_2H_4 1 M; *c* — KOH 6 N, CH_3OH 4 M.

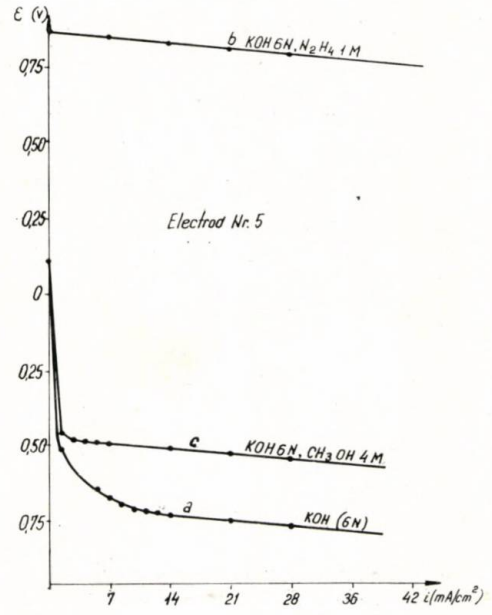


Fig. 4. Comportarea anodică a nichelului poros în soluţii alcaline:
a — KOH 6 N; *b* — KOH 6 N, N_2H_4 1 M; *c* — KOH 6N, CH_3OH 4 M.

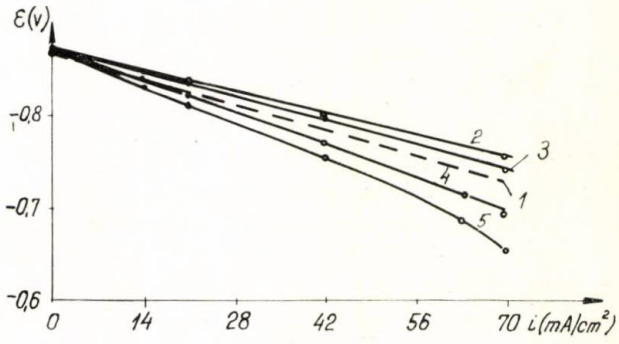


Fig. 5. Influenţa porozităţii asupra caracteristicilor electrochimice ale electrozilor poroşi de nichel.

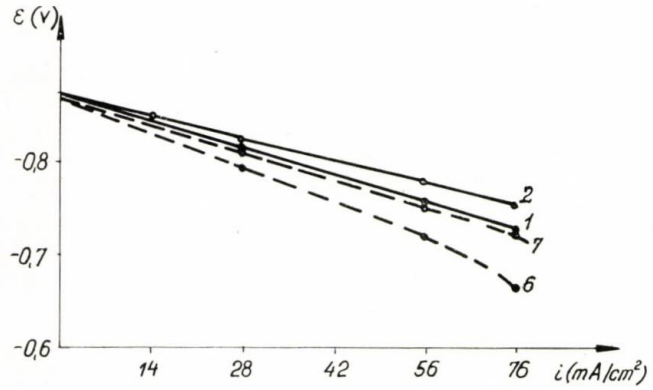


Fig. 6. Influența grosimii electrozilor poroși de nichel asupra caracteristicilor electrochimice.

tică poate fi explicată prin porozitatea mai mare a acestora, care ușurează, probabil, transferul de masă spre interiorul electrozilor.

În practică este de dorit deci ca grosimea electrozilor să fie cît mai mică; în caz contrar, se consumă în mod inutil pulbere de nichel, și pila va avea o greutate mai mare, fără a se realiza o îmbunătățire proporțională a caracteristicilor de funcționare a electrozilor.

Caracteristicile electrozilor poroși de nichel cu platină

1. *Oxidarea electrochimică a metanolului pe electrozi de platină*

Înainte de a trece la determinarea caracteristicilor electrochimice ale electrozilor poroși de nichel cu catalizator de platină, s-au stabilit condițiile optime pentru oxidarea metanolului pe platină.

Pe baza experiențelor efectuate, prezentate în lucrarea [22], s-a stabilit că într-o soluție de CH_3OH 4—5M, KOH 5—6 N oxidarea metanolului decurge în condiții optime.

Tot în cadrul cercetărilor consacrate procesului de oxidare a metanolului pe platină lucioasă, s-a studiat variația curentului în timp, la potențiale constante. Astfel, s-a constatat că în toate cazurile, indiferent de potențialul aplicat, se obțin curenți nestaționari (fig. 7); la potențiale mai pozitive (—300 mV ECS), curentul nu se stabilizează nici după 30—40 min.

Prin întreruperea periodică a procesului de oxidare a metanolului (fig. 7), s-a observat o diferență mare între curba inițială, obținută pe electrodul pretratat anod-catodic, și curba repetată după o întrerupere de 15 min (7b). Prin schimbarea electrolitului după prima determinare, curba obținută se apropie mai mult de cea inițială (7c). Încercările efectuate arată că valoarea curenților nestaționari nu este influențată numai de substanțele puternic chemosorbite, așa cum se consideră în mod curent [23], ci și de produșii slab chemosorbiți sau chiar de către cei prezenți în soluție.

Dacă adsorbția unor produși intermediari ar fi singura cauză a apariției curenților nestaționari, ar fi de așteptat ca prin suprapunerea unui potențial electropozitiv, din zona oxigenului (fig. 8), aceștia să se oxideze și electrodul să revină la starea inițială.

Efectuînd un număr mare de experiențe la potențiale și intervale de timp diferite, starea inițială a electrodului nu a putut fi reprodusă. Cîteva dintre aceste determinări sînt prezentate în figura 9.

Aceste experiențe au dus la concluzia că oxidarea metanolului pe platină pretratată poate prezenta o serie de particularități în comparație cu oxidarea metanolului pe platină obișnuită. Adsorbția produ-

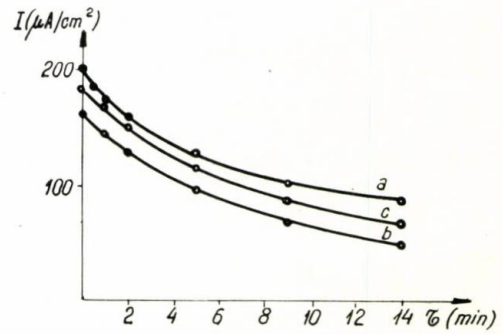


Fig. 7. Dependența dintre curentul de polarizare și timp, la potențial constant (ε = — 400 mV E.C.S.):
a — curba inițială; *b* — curba reluată după 15 min în aceeași soluție; *c* — curba reluată după 15 min în soluție nouă.

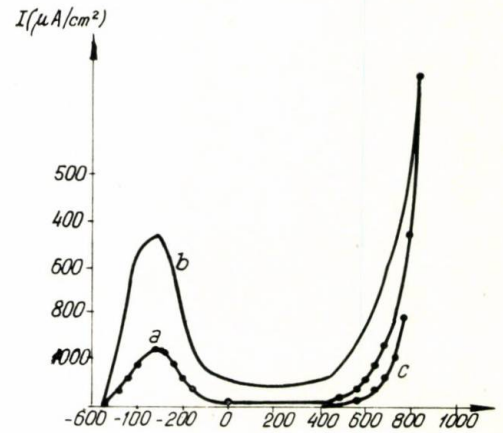


Fig. 8. Oxidarea metanolului pe platină; KOH 1 N; CH_3OH 0,5 M:
a — curbe potențiostatice în regim staționar; *b* — curbe potențiostatice în regim dinamic (1,1 mV/s); *c* — degajarea oxigenului pe Pt, în regim staționar, în absența CH_3OH.

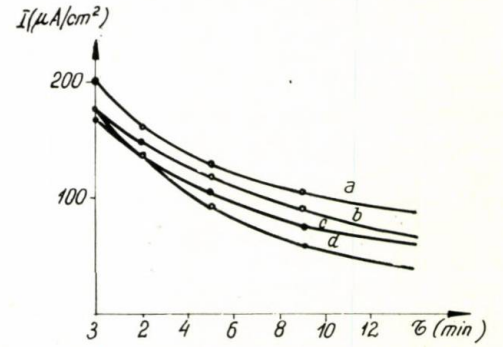


Fig. 9. Dependența dintre curentul de polarizare și timp, la potențial constant (ε = — 400 mV E.C.S.), CH_3OH 4 M, KOH 5 N:
a — curba inițială; *b* — curba obținută după polarizarea electrodului la 400 mV E.C.S. timp de 5 s; *c* — curba obținută după polarizarea electrodului la 400 mV E.C.S., timp de 3 min.; *d* — curba obținută după polarizarea electrodului la 700 mV E.C.S. timp de 15 min.

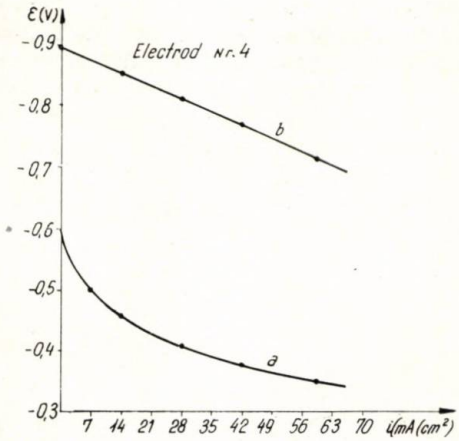


Fig. 10. Curbele de polarizare pentru electrozii poroşi de nichel cu platină, obţinuţi prin reducerea termică a Pt.
a — CH_3OH 5 M, KOH 5 N; *b* — N_2H_4 1M, KOH 5N.

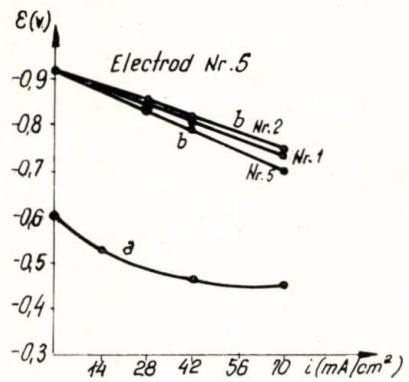


Fig. 11. Curbele de polarizare pentru electrozi poroşi de nichel cu platină, obţinuţi prin coprecipitare şi reducere:
a — CH_3OH 5 M, KOH 5 N; *b* — N_2H_4 1 M, KOH 5 N.

şilor intermediari pe platină pretratată ar putea să mascheze un alt fenomen care are loc simultan, şi anume modificarea profundă a stării suprafeţei electrodului. Se poate presupune existenţa unor legături de tipul Pt—O, apărute prin interacţiunea dintre catalizator şi oxigenul produşilor intermediari. La suprapunerea unei trepte de potenţial din zona oxigenului, produşii adsorbiţi sînt oxidaţi şi îndepărtaţi, fără însă ca electrodul să revină la starea de activitate iniţială. Aşa se explică, probabil, şi neconcordanţa care apare între rezultatele optimiste ale unor cercetări teoretice consacrate oxidării metanolului pe platină şi comportarea modestă a platinei în pilele de combustie cu metanol.

Revenind la scopul acestor ultime experienţe, se consideră, că orice încercare de obţinere în pilele de combustie a platinei într-o stare de activitate sporită, prin procedee electrochimice, nu îşi găseşte justificare, deoarece această stare poate fi menţinută numai o perioadă redusă de timp.

2.1. *Caracteristicile electrochimice ale electrozilor poroşi de nichel cu platină*

Electrozii confecţionaţi prin reducere termică îndelungată se polarizează intens în procesul de oxidare a metanolului, iar oxidarea hidrazinei decurge în condiţii apropiate de cele înregistrate în cazul electrozilor poroşi de nichel, fără adaosuri de platină (fig. 10).

Electrozii obţinuţi prin coprecipitarea platinei şi a oxidului de mangan au o activitate electrochimică satisfăcătoare în procesul de oxidare a metanolului (fig. 11); oxidarea hidrazinei nu este influenţată sensibil. Coroborînd rezultatele obţinute în soluţii de metanol şi hidrazină, se poate afirma că procedeul de depunere a platinei pe nichel poros are un efect favorabil asupra activităţii electrochimice a electrozilor. Neajunsul metodei constă în volumul apreciabil al precipitatului (oxizi, platină etc.), care provoacă astuparea sau blocarea unor pori. Dacă în procesul oxidării metanolului prezenţa platinei în porii suportului de nichel are o acţiune pozitivă, la oxidarea hidrazinei acţiune favorabilă a platinei este estompată de micşorarea suprafeţei poroase a nichelului. Cu cît porozitatea este mai mare, rezultatele obţinute prin aplicarea acestei metode sînt mai bune; la porozităţi mari este probabil ca blocarea unor pori să fie mai greu de realizat (fig. 11, electrozii 2 şi 5).

Studiind influenţa grosimii electrozilor asupra caracteristicilor electrochimice, s-a constatat că rezultatele obţinute pe electrozi de acelaşi diametru, dar cu mase de 2, 5 şi, respectiv, 4 g, sînt foarte apropiate (fig. 11, electrozii 1 şi 2). Această comportare a electrozilor poate fi explicată prin localizarea platinei depuse în zonele periferice ale electrozilor; în consecinţă, pentru impregnări se preferă electrozii subţiri.

Pe baza rezultatelor obţinute se poate afirma că impregnarea electrozilor prin simplă imersare şi reducerea termochimică nu duc la rezultate satisfăcătoare, chiar dacă încălzirea soluţiei se face cu lămpi de infraroşu. Depunerea platinei prin coprecipitare şi reducere este aplicabilă, probabil, pentru structuri poroase cu o porozitate mai mare de 40%, asupra cărora nu au fost extinse cercetările.

Electrozii poroşi de nichel, în interiorul cărora s-a depus platină prin impregnare sub vid cu soluţie de acid hexacloroplatinic şi reducere termică, prezintă cele mai bune caracteristici electrochimice (fig. 12).

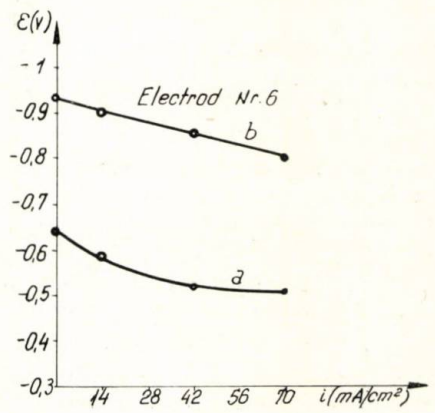


Fig. 12. Curbele de polarizare pentru electrozi poroşi de nichel cu platină, obţinuţi prin impregnare sub vid şi reducere termică:
a — CH_3OH 5 M, KOH 5 N; *b* — N_2H_4 1 M, KOH 5 N.

Durata redusă a tratamentului termic, impregnarea completă a electrozilor cu soluția de acid hexacloroplatinic și înlăturarea posibilității de blocare a porilor explică, probabil, superioritatea acestei metode. Metoda a fost aplicată numai electrozilor subțiri (cu masa de 2,5 g), deoarece în cazul electrozilor mai groși „filtrarea" soluției de acid hexacloroplatinic necesită un timp îndelungat. Electrozii de acest tip au fost formați numai la presiunea de 750 kg/cm^2.

Concluzii

Pe baza determinărilor efectuate asupra electrozilor poroși de nichel și nichel cu catalizator de platină s-a ajuns la următoarele concluzii:

— electrozii poroși de nichel, formați din pulbere de nichel obținută prin reducere chimică (sau chiar electrochimică), la presiuni de 700—1000 kg/cm^2, pot fi folosiți în pile de combustie cu hidrazină, ei prezentînd atît o bună stabilitate mecanică și chimică, cît și o activitate electrochimică satisfăcătoare;

— electrozii poroși de nichel cu catalizator de platină obținuți prin impregnare rapidă, urmată de reducere termică, pot fi folosiți în pile de combustie pentru oxidarea metanolului. Un regim staționar de lucru al acestor electrozi se atinge după 30—40 min de funcționare;

— folosirea unor electrozi poroși de nichel cu platină cu un conținut redus de platină (sub 2 mg/cm^2), pentru oxidarea electro-chimică a hidrazinei, nu este întotdeauna recomandabilă, deoarece intensitatea procesului este determinată, în principal, de acțiunea catalitică a „suportului" poros de nichel. Consumul de platină poate fi justificat numai în cazul unor pile cu destinație specială.

Bibliografie

1. Constantinescu, D., Atanasiu, I. și Danciu, E., Rev. Chim., **2**, 1974, p. 119.
2. Leitz, A. și Sama, A., ASTIA Report, 1960.
3. Grimes, P. G., Fiedler, B. și Adam, J., 15th Ann. Pow. Sources Conf., 1961.
4. Buck și alții, 15th Ann. Pow. Sources Conf., 1961.
5. Yeager, J. P., Spring meet. Electr. Soc., 1961, Acad. Press, New York.
6. Bloch, O. și alții, Spring meet. Electr. Soc., Acad. Press, New York, 1961.
7. Justi, E., Winsel, A., Patent R.F.G., 1071175, 1956.
8. Grüneberg, G., Propunere de brevet R.F.G., R22512, 1958.
9. Justi, E. și Winsel, A., J. Electrochem. Soc., **108**, 1961, p. 1 073.
10. Justi, E. și Winsel, A., Kalte Verbrennund, Wiesbaden, 1962.
11. Oniciu, L., Pile de combustie., Ed. științifică, București, 1971.
12. Szpak, S., Stonehart, P. și Katan, T., Electrochimica Acta, **1**, 1965, p. 563.
13. Conway, B. E., Marincic, N., Gilroy, D. și Rudd, E., J. Electrochem. Soc. **113**, 1966, p. 1 144.
14. Eisner, V. și Gileadi, E., J. Electroanalyt. Chem. **28**, nr. 1, 1970, p. 81.
15. Kozinek, K., Koryta, J. și Musilova, M., J. Electroanalyt. Chem. **21**, 1969, p. 319.
16. Korovin, N. V. și Ianciuk, B. N., Electrohimia **5**, 1969; p. 1150, **6**, p. 1117 și 1970, p. 1 526.
17. Korovin, N. V., Ianciuk, B. N. și Ulco, N. G., Electrohimia, **6**, 1970, p. 1 364.
18. Daniel-Bek, V. S. și Vitvitskaia, G. V., Electrohimia, **3**, 1967, p. 8.
19. Korovin, N. V., Toplivnie elementi, Ed. Nauka, Moskva, 1968.
20. Vielstich, W., U. S. Patent 3442711, **6**, 05 1969.
21. Steigelmann, E. F., Forest, P., U. S. Patent 345852, 24.06.1969.
22. Atanasiu, I. și Constantinescu, D., Rev. Chim., **20**, 1969, p. 735.
23. Hazova, O., Vasiliev, I. și Bagoțki, V., Electrochimia, **2** 1966, p. 267.

* * *

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI COLORANT DE SULF FTALOCIANINIC

BREVET R.S.R. Nr. 57389

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui colorant verde de sulf ftalocianinic prin sulfoclorurarea ftalocianinei de cupru cu acid clorsulfonic și clorură de tionil, reducerea sulfoclorurii obținute la mercaptoderivatul corespunzător în prezența tioureei și a unei sări de fier bivalent ($FeSO_4$ sau $FeCl_2$), reactanții fiind puși în contact la o temperatură de 10—40°C, reacția avînd loc prin încălzirea masei de reacție la 75—85°C timp de 1—2 ore. În scopul evitării etapei de tratare cu bicromat de K și acid acetic a fibrelor vopsite, pentru obținerea unor rezistențe superioare, produsul reacției de reducere, după filtrare și spălare cu apă, se suspendă într-o soluție de acid sulfuric diluat la 70—75°C, timp de o oră.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

— se elimină dificultățile de purificare a derivatului mercaptanic de ionii de fier (sau alt metal) în exces;

— adaosul unei mici cantități de ioni de fier bivalent mărește viteza de reacție la reducerea grupelor — SO_2Cl în —SH;

— se obțin proprietăți tinctoriale superioare, într-o gamă de nuanțe variate de verde (prin amestec cu alți coloranți de sulf);

— colorantul se aplică pe fibră, fără a necesita tratamente ulterioare.

Dosar nr. 67536
Data înregistrării: 03.07.1971
Data publicării: 12.08.1974
AUTORI:
Ing. Lidia Stănescu
Ing. Horst Langfeld
Ing. Valeria Săndulescu
Gheorghe Niculescu
Klaus Gross

Int. Cl.: C 09 b 49/02
Cl.: 22 d, 4
C.Z.U.: 668.819.5
TITULAR:
Intreprinderea de coloranți Colorom-Codlea, jud. Brașov

NICOLAE SIMA
CORNEL STĂNCULESCU

Conducerea cu calculator a unei coloane de fracţionare

D.C.66.048:681.3

A model is presented concerning the direction of a fractionating column in a pyrolysis installation allowing to determine the reflux and thermic agent necessary at the base of the column in the conditions of the modification of some variables in column feeding. The relation used for determining the reflux flow has been obtained by the statistical processing of the data obtained by simulating the working of the column with a program using the relations Fenske, Underwood and Gilliland for the calculus of the reflux ratio. As for the thermic agent flow at the reboiler of the column, the relation used in the direction model has been obtained by the statistical processing of some data supplied by the computer concerning the working of the column.

Activitatea de conducere cu calculatorul a proceselor din industria petrochimică implică cunoaşterea modelelor matematice ale acestor procese. Determinarea modelelor matematice ale proceselor petrochimice se poate face prin metode analitice, statistice sau prin îmbinarea acestora. Elaborarea modelelor analitice implică luarea în consideraţie a tuturor proceselor fizice şi chimice care au loc în instalaţie, situaţie în care rezultă adesea modele complicate, dificil de soluţionat chiar pe calculatoare mari şi în orice caz improprii pentru conducerea „on line" a procesului. Din acest motiv se apelează adesea la modele simplificate, care se pot utiliza ca atare pentru conducerea procesului sau pentru studii de simulare, în care caz rezultatele obţinute se prelucrează ulterior, de exemplu cu ajutorul analizei de regresie.

Autorii acestei lucrări au elaborat un model pentru conducerea unei coloane de deetanare dintr-o instalaţie de piroliză, bazat pe funcţionarea coloanei în regim staţionar, utilizînd o schemă simplificată pentru calculul debitului de reflux [1] şi relaţiile Fenske [6], Underwood [7] şi Gilliland [5]. Pentru determinarea debitului de agent termic la refierbătorul din bază s-a obţinut o relaţie pe cale statistică.

1. Analiza sistemului

Sistemul cercetat (fig. 1) este compus din coloana de fracţionare propriu-zisă şi utilajele aferente: condensatorul de vîrf, separatorul de reflux şi refierbătorul din baza coloanei. Coloana este alimentată cu un amestec de hidrogen şi hidrocarburi C_1—C_{3+} saturate şi nesaturate (aproximativ 10 componenţi), rezultate ca urmare a separării fracţiunii de benzină cracată din gazul cracat în amonte de coloana de deetanare. Rolul coloanei este separarea fracţiunii de hidrogen, C_1—C_2 de fracţiunea C_{3+}, cu un grad de recuperare de aproximativ 99% a etanului la partea superioară (component-cheie uşor) şi de 99% a propenei la baza coloanei (component-cheie greu).

Din analiza modului de funcţionare a coloanei a reieşit că variabilele independente, care introduc perturbaţii în funcţionarea coloanei, necesitînd modificarea debitului de reflux şi a debitului de agent termic la refierbătorul de la baza coloanei, sînt: temperatura, debitul, concentraţiile din alimentare şi presiunea pe coloană. Modelarea sistemului implică, deci, găsirea unor relaţii de calcul din care să rezulte valorile refluxului şi ale debitului de agent termic care asigură realizarea recuperărilor menţionate pentru etan şi propenă, în condiţiile apariţiei unor perturbaţii pe coloană.

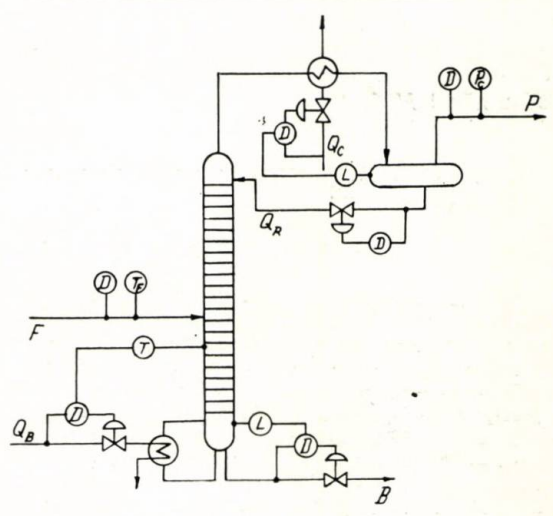


Fig. 1. Schema principală a coloanei de deetanare: D — regulator de debit; L — regulator de nivel; T — regulator de temperatură; F — debit de alimentare; T_F — temperatura alimentării; P — debit de la vîrf; B — debit de la bază; Q_R — debit de reflux; Q_B — debit de agent termic la refierbător; Q_C — debit de agent de răcire la condensator; P_C — presiunea pe coloană.

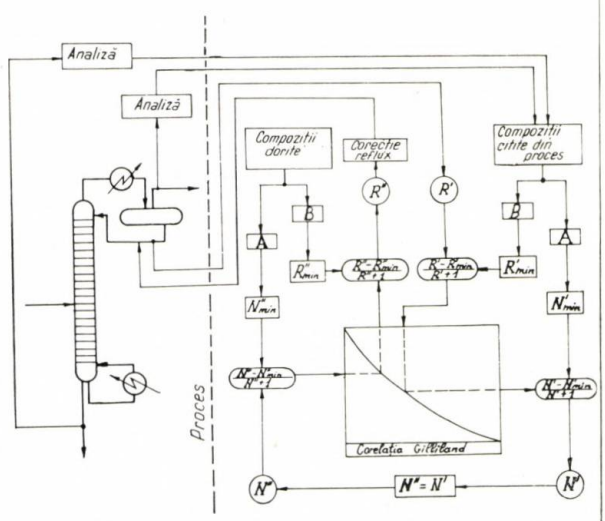


Fig. 2. Model matematic pentru determinarea debitului de reflux al coloanei de deetanare:
R — raţia de reflux; $R_{min.}$ — raţia minimă de reflux; N — numărul de talere al coloanei; $N_{min.}$ — numărul minim de talere teoretice; A — relaţie de calcul pentru $N_{min.}$; B — relaţie de calcul pentru R_{min}. Notaţia ′ se referă la valori citite din proces, notaţia ″ se referă la valori dorite pentru variabilele procesului.

O analiză a sistemului prezentat în figura 1 va duce la aceleaşi concluzii. Dacă se notează cu n numărul de componenţi din alimentarea coloanei, în ipoteza desfiinţării cascadei T → Q_B şi a conducerii cu buclă clasică de automatizare a debitului de agent rece Q_C la condensatorul de la vîrful coloanei, variabilele sistemului sînt: x_{fi} — concentraţii în alimentare, $n-1$ variabile; F — debitul alimentării; P_c — presiunea sistemului; T_F — temperatura alimentării; N — numărul de talere teoretice ale coloanei; P — debitul de la vîrf; B — debitul de la bază: x_{pi} — concentraţii de la vîrf, n variabile; x_{bi} — concentraţii de la bază, n variabile; Q_R — debitul de reflux pe coloană; Q_B — debitul de agent termic la refierbătorul din bază.

În total, sînt $3n+7$ variabile, dintre care $n+3$ sînt variabile independente (cele menţionate anterior plus numărul N de talere teoretice ale coloanei care se determină din datele de funcţionare în regim static a coloanei). Există, de asemenea, următoarele $n+2$ relaţii între variabile:

$$\sum_{i=1}^{n} x_{pi} = 1;$$

$$\sum_{i=1}^{n} x_{bi} = 1;$$

$$F = P + B;$$

$Fx_{fi} = Px_{pi} + Bx_{bi}$, relaţii de bilanţ pe component, $n-1$ relaţii.

Rămîn, deci, $(3n+7)-(n+3)-(n+2) = n+2$ variabile dependente. Dacă se impun n concentraţii ($n-1$ în vîrf şi una în bază), în aşa fel încît să se realizeze recuperările dorite pentru etan şi propenă, urmează ca prin relaţiile ce compun modelul matematic să se determine debitul dorit de reflux şi debitul dorit de agent termic la refierbător care asigură separarea dorită.

2. Modelarea procesului

2.1. *Determinarea debitului dorit de reflux*

În figura 2 este prezentată o schemă simplificată pentru calculul debitului dorit de reflux. Aşa cum a reieşit şi din analiza precedentă, calculul debitului dorit de reflux implică etapele ce vor fi expuse în continuare.

2.1.1. *Estimarea numărului de talere teoretice ale coloanei.*

Pentru determinarea numărului de talere teoretice ale coloanei (care înseamnă, de fapt, determinarea eficacităţii medii a talerelor, numărul de talere fizice fiind constant) se folosesc date culese din instalaţie cu ajutorul calculatorului, date reprezentînd funcţionarea coloanei în regim staţionar (notaţia′ în schema din figura 2, notaţia ″se referă la valori dorite ale variabilelor), anterior manifestării unei perturbaţii. Calculul numărului de talere teoretice ale coloanei, de fiecare dată cînd se impun calculul şi modificarea debitului de reflux, reprezintă astfel o autoadaptare pe termen scurt a modelului, justificată din punct de vedere fizic, prin aceea că eficacitatea medie a talerelor depinde de o serie de factori variabili: proprietăţile fizice ale amestecului de alimentare (densitate, viscozitate, tensiune superficială), viteza vaporilor în secţiunea coloanei etc.

Determinarea numărului de talere teoretice ale coloanei se realizează conform schemei din figura 2, în următoarea succesiune

a. Calculul raţiei reale R' de reflux, cu formula:

$$R' = \left(\frac{Q'_R\,\overline{\rho}}{\overline{M}}\right) \Big/ \left(\frac{P'}{22{,}4}\right) \qquad (1)$$

în care:

Q'_R reprezintă debitul de reflux pe coloană, m³/h;
P' — debitul de produs de la vîrf, Nm³/h;
$\overline{\rho}$ — densitatea medie a refluxului, kg/m³;
$\overline{M}$ — masa moleculară medie a refluxului, kg/kmol.

b. Calculul numărului minim de talere teoretice N'_{min} cu relaţia Fenske [6]:

$$N'_{min} = \left[\log\left(\frac{x'_{pu}}{x'_{pg}} \cdot \frac{x'_{bg}}{x'_{bu}}\right)\right] \Big/ (\log \alpha_{ug}) \qquad (2)$$

unde:

x' este concentraţia unui component-cheie, în fracţiuni molare;
u — indice pentru component-cheie uşor;
g — indice pentru component-cheie greu;
p — indice pentru produsul de la vîrf;
b — indice pentru produsul de la bază;
α_{ug} — volatilitatea relativă a componentului-cheie uşor faţă de cel greu, determinată la presiunea pe coloană şi la o temperatură medie geometrică între temperaturile de alimentare, de la vîrf şi de la bază.

c. Determinarea raţiei minime de reflux R'_{min} cu relaţiile Underwood [7]:

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{\alpha_i x'_{fi}}{\alpha_i - \theta} = 1 - q; \tag{3}$$

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{\alpha_i x'_{pi}}{\alpha_i - \theta} = 1 + R'_{min}. \tag{4}$$

unde:

α_i sînt volatilităţile relative ale componenţilor faţă de componentul-cheie greu;
x_{pi} — concentraţiile în produsul de la vîrf, în fracţii molare;
x_{fi} — concentraţiile în alimentarea coloanei, în fracţii molare;
θ — un parametru cuprins între α_{ug} şi 1;
q — condiţia termică a alimentării, fracţiune lichidă în amestecul de alimentare.

Stabilirea constantelor de echilibru utilizate la determinarea volatilităţilor relative s-a realizat după graficele *API* [3] corectate după Shenn [4], pentru sisteme care conţin metan şi hidrogen.

Rezolvarea ecuaţiei (3) necesită o tehnică iterativă. În lucrare s-a folosit metoda Newton, valoarea θ_k (la iteraţia k) fiind dată de relaţia:

$$\theta_k = \theta_{k-1} - \lambda\left(\sum_{i=1}^{n} \frac{\alpha_i x_{fi}}{\alpha_i - \theta_{k-1}} + q - 1\right), \tag{5}$$

în care:

$$\lambda = 1 \Big/ \sum_{i=1}^{n} \frac{\alpha_i x_{fi}}{(\alpha_i - \theta_{k-1})^2}.$$

d. N'_{min}, R'_{min}, R' astfel determinate permit calculul numărului N' de talere teoretice cu ajutorul corelaţiei lui Gilliland [5], care a fost transpusă analitic într-o ecuaţie de forma:

$$Y = 0{,}6605 - 1{,}475X + 2{,}37412X^2 - 2{,}77113X^3 + 1{,}22534X^4, \tag{6}$$

unde:

$$Y = \frac{N' - N'_{min}}{N' + 1}; \qquad X = \frac{R' - R'_{min}}{R' + 1}.$$

2.1.2 *Distribuţia componenţilor din alimentare între vîrf şi bază*

Această distribuţie se realizează astfel încît să fie respectate fracţiunile de recuperare impuse pentru componenţii-cheie. Pentru calcul s-a utilizat relaţia empirică [2]:

$$\log \frac{P''x''_{pi}}{B''x''_{bi}} = C_1 \log \alpha_i + C_2, \tag{7}$$

unde:

x'' este concentraţia dorită a componentului i, în fracţiuni molare;
p — indice pentru produsul de la vîrf;
b — indice pentru produsul de la bază;
C_1, C_2 — constante caracteristice sistemului.

Utilizarea relaţiei (7) se face în combinaţie cu relaţiile de bilanţ de materiale pe coloană astfel:

a. Se scrie relaţia (7) pentru cei 2 componenţi-cheie:

$$\begin{cases} \log \dfrac{P''x''_{pu}}{B''x''_{bu}} = C_1 \log \alpha_{ug} + C_2; \\ \log \dfrac{P''x''_{pg}}{B''x''_{bg}} = C_2. \end{cases} \tag{8}$$

b. Termenii $P''x''_{pu}$, $B''x''_{pg}$, $P''x''_{pg}$, $B''x''_{bg}$, fiind determinaţi din gradele de recuperare impuse, prin rezolvarea sistemului se determină constantele C_1 şi C_2. Pentru ceilalţi componenţi se scrie sistemul:

$$\begin{cases} \log \dfrac{P''x''_{pi}}{B''x''_{bi}} = C_1 \log \alpha_i + C_2; \\ P''x''_{pi} + B''x''_{bi} = Fx_{fi}. \end{cases} \tag{9}$$

c. Rezolvarea sistemului (9) permite obţinerea valorilor $P''x''_{pi}$, $B''x''_{bi}$, din care se determină apoi concentraţiile dorite la vîrful şi la baza coloanei:

$$x''_{pi} = \left(P''x''_{pi}\right) \Big/ \left(\sum_{i=1}^{n} P''x''_{pi}\right); \tag{10}$$

$$x''_{bi} = \left(B''x''_{bi}\right) \Big/ \left(\sum_{i=1}^{n} B''x''_{bi}\right). \tag{11}$$

2.1.3. *Determinarea raţiei dorite R'' de reflux*

Concentraţiile x''_{pi}, x''_{bi} calculate la punctul 2.1.2 sînt utilizate pentru calculul raţiei minime de reflux R'' şi a numărului minim de talere teoretice N''_{min} pentru situaţia dorită cu ajutorul relaţiilor (2)—(4). Se consideră numărul de talere teoretice N' determinat la punctul 2.1.1. constant ($N' = N''$). În acest caz, se poate calcula raţia dorită de reflux din corelaţia Gilliland transpusă analitic, prin regresie polinomială, luîndu-se $(N''—N''_{min})/(N'' + 1)$ ca variabilă independentă. Relaţia obţinută este:

$$X = 1{,}00765 - 2{,}479Y + 2{,}48563Y^2 — 3{,}55378Y^3 + 3{,}07522Y^4, \tag{12}$$

în care:

$$X = \frac{R'' - R''_{min}}{R'' + 1}; \qquad Y = \frac{N'' - N''_{min}}{N'' + 1}.$$

Se determină în final debitul dorit de reflux:

$$Q''_R = \frac{R''\overline{MP''}}{22{,}4 \cdot \bar{\rho}}$$

2.1.4. *Adaptarea metodei de calcul*

Determinarea debitului de reflux al coloanei conform schemei din figura 2 şi relaţiilor de calcul expuse a impus elaborarea unui program scris în limbajul FORTRAN IV pentru un calculator de proces IBM 1800. Programul a fost utilizat pentru simulare cu date culese din instalaţie cu ajutorul calculatorului de proces (350 seturi de date). S-a realizat apoi simplificarea relaţiilor de calcul pentru N_{min} şi R_{min}, simplificare dictată, pe de o parte, din necesitatea de a se obţine relaţii compatibile cu

Tabelul 1

ECUAȚII DE REGRESIE PENTRU RAȚIA MINIMĂ DE REFLUX ȘI NUMĂRUL MINIM DE TALERE TEORETICE

Parametrul cercetat	Ecuația de regresie obținută	Coeficient de corelație multiplă	Observații
Rația minimă de reflux	$R_{min} = a_0 - a_1 (x_{C_2H_4})_F - a_2 (x_{C_2H_6})_F + a_3 (x_{C_3H_6})_F + a_4 (x_{H_2})_P + a_5 (x_{CH_4})_P + a_6 (x_{C_2H_4})_P + a_7 (x_{C_2H_6})_P + a_8 (x_{C_3H_6})_P$	0,925	1. Coeficienții $a_0 \ldots a_8$, $b_0 \ldots b_3 > 0$ 2. Indicele F se referă la alimentare, P la vîrf, B la bază.
Numărul minim de talere teoretice	$N_{min.} = b_0 + b_1 \log (x_{C_2H_6})_P - b_2 \log (x_{C_3H_6})_P - b_3 \log (x_{C_2H_6})_B$	0,998	

Tabelul 2

PARAMETRII STATISTICI PENTRU DEBITUL DE REFLUX CALCULAT CU RELAȚIILE CLASICE (2)—(4), RESPECTIV RELAȚIILE DIN TABELUL 1 PENTRU R_{min}, N_{min}.

Debit de reflux calculat cu:	Media	Abatere medie pătratică	Dispersia	Valoarea F
1. Relațiile (2)—(4) pentru R_{min}, N_{min}.	32,9436	3,8621	1,9652	$F = \frac{4,5928}{3,8621} = 1,1892$
2. Relațiile simplificate din tabelul 1	33,1271	4,5928	2,14308	

limbajul simplificat de proces PROSPRO, iar pe de altă parte din considerente tehnico-economice (este dificil să se măsoare toți parametrii necesari în model; de exemplu, ar fi trebuit să se măsoare cu cromatografele de proces toate concentrațiile de la vîrful coloanei, necesare la determinarea lui $R_{min.}$). Tabelul 1 prezintă ecuațiile stabilite pentru $N_{min.}$ și $R_{min.}$, ecuații obținute prin prelucrarea rezultatelor simulării cu un program de regresie multiplă.

Evident, variabilele cercetate pentru obținerea ecuațiilor de regresie au fost, în primul rînd, mărimile

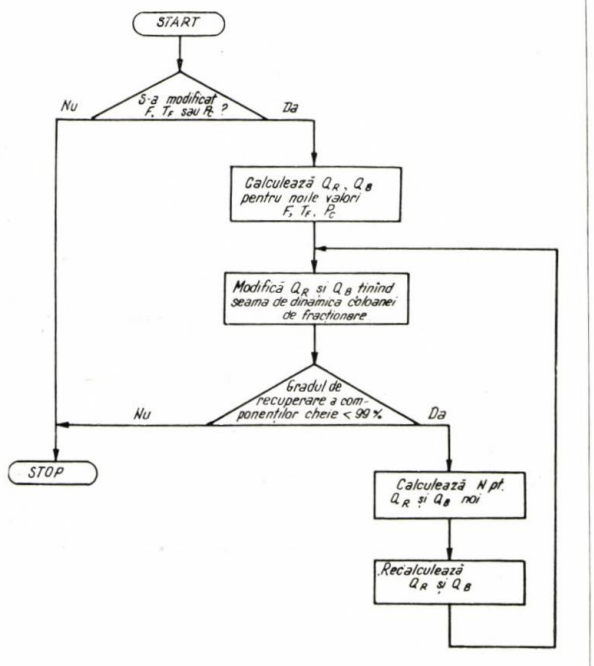


Fig. 3. Schema logică a conducerii coloanei de deetanare.

fizice care intervin în relațiile (2)—(4), la care s-au adăugat altele care nu intervin direct în relațiile de calcul, dar care influențează direct parametrii ce intervin în aceste relații (de exemplu presiunea sistemului și temperatura din alimentare, care determină volatilitățile relative ale componenților și fracțiunea lichidă din alimentare). Ecuațiile din tabelul 1 au rezultat în urma simplificării ecuațiilor de regresie obținute, luîndu-se în considerație toți factorii enumerați, simplificare realizată în urma efectuării testelor de semnificație. S-a efectuat testul t, pentru verificarea coeficienților de corelație simplă între variabilele independente și cea dependentă, și testul F al lui Fischer-Snedecor, pentru testarea interacțiunii dintre variabilele independente. Necesitatea testului F a decurs din aceea că ar fi fost posibil ca variabilele independente eliminate în urma testului t să fi putut totuși influența variabila dependentă indirect, prin intermediul altor variabile independente. Ambele teste s-au efectuat la pragul de semnificație $\alpha_s = 0,05$. Tabelul 2 redă parametrii statistici pentru debitul dorit de reflux calculat cu relațiile (2)—(4), respectiv relațiile din tabelul 1 pentru $R_{min.}$ și $N_{min.}$, utilizînd cele 350 seturi de date.

Pentru a se vedea în ce măsură simplificarea relațiilor de calcul afectează precizia de calcul, s-a folosit testul F la pragul de semnificație $\alpha_s = 0,05$. Din tabelul 4 [9] se găsește pentru $\alpha_s = 0,05$ și 350 seturi de date, valoarea $F = 1,2025$. Deoarece această valoare este mai mare decît cea găsită experimental (tabelul 2), se trage concluzia că simplificările realizate nu afectează precizia de calcul. Concentrațiile care intervin în relațiile din tabelul 1 au fost alese pentru a fi măsurate cu cromatograful de proces.

2.2. *Determinarea debitului de agent termic*

Relația de calcul pentru debitul de agent termic la refierbător s-a obținut prin prelucrarea statistică a datelor culese din instalație, la care s-a adăugat

numărul de talere teoretice ale coloanei. Relația obținută este de forma:

$$Q_B = a_0 + a_1F - a_2P_c + a_3Q_R - a_4T - a_5N, \qquad (14)$$

unde: a_0, a_1, a_2, a_3, a_4, a_5 sînt coeficienți rezultați din analiza de regresie, celelalte variabile avînd semnificațiile precizate anterior. Debitul de reflux Q_R care intervine în relația (14) este debitul dorit de reflux; trebuie, deci, determinat anterior calculului lui Q_B.

3. Conducerea procesului

Strategia de reglare adoptată pentru conducerea coloanei este prezentată în figura 3. După cum se observă, s-a preconizat un sistem de reglare predictivă (după perturbație) pentru perturbațiile provocate de debitul și temperatura de alimentare și presiunea pe coloană, dublată de o reglare după abatere, în cazul cînd nu este atins gradul de recuperare pentru componenții-cheie. Prin această ultimă reglare se elimină perturbațiile produse de cauze externe modelului (neintroduse în modelul matematic, de exemplu: temperatura refluxului sau a agentului termic la refierbător), care pot conduce la micșorarea preciziei modelului matematic stabilit. În această etapă se realizează, de asemenea, autoadaptarea modelului prin recalcularea numărului de talere teoretice ale coloanei. Strategia de conducere a coloanei adoptată nu prevede modificarea refluxului și a debitului de agent termic de la bază, în situația modificării concentrațiilor din alimentare. În urma analizelor făcute, s-a constatat că variația compoziției alimentării în limitele întîlnite în practică necesită, pentru atingerea gradului de separare impus, modificări foarte mici ale refluxului și debitului de agent termic la refierbător, nesesizabile datorită erorilor aparaturii de automatizare.

Concluzii

S-a elaborat un model matematic al unei coloane de fracționare multicomponent, care a fost utilizat inițial pentru studii de simulare a funcționării coloanei. Rezultatele obținute prin simulare au fost prelucrate ulterior cu ajutorul analizei de regresie multiplă, ceea ce a permis simplificarea relațiilor de calcul pentru reflux și pentru debitul de agent termic de la bază, și alegerea punctelor de măsură cu cromatograful de proces.

În final, s-a implementat un model de conducere cu calculatorul de proces a coloanei, care permite determinarea necesarului de reflux și aport termic de la bază, ce asigură recuperarea dorită pentru componenții-cheie, în condițiile modificării unei variabile independente.

Bibliografie

1. Gimpel, F., Chem. Ing. Techn., **41**, 1969, p. 533.
2. Robu, V. I., Procese și aparate de separare în industria petrolului și petrochimie, Ed. tehnică și pedagogică, București, 1968.
3. * * * Technical Data Book-Petroleum Refining, American Petroleum Institute, 1964.
4. Shen, R. C., „Graphical Correlations of Vapor-Liquid K-Values for Hydrogen-Hydrocarbon Systems", Proc. API **44**, [III] 23, 1964.
5. Gilliland, E. R., Ind. Eng. Chem., **32**, 1940, p. 1 101, 1 220.
6. Fenske, Ind. Eng. Chem., **27**, 1935, p. 383.
7. Underwood, Y., Inst. Petroleum, **32**, 1946, p. 614.
8. Savas, E. S., Conducerea cu calculatoare a proceselor industriale, Ed. tehnică, București, 1969.
9. Glück, A., Metode matematice în industria chimică, Ed. tehnică, București, 1971.
10. Shah, M., J. Ind. Eng. Chem., **59**, 1967, p. 70.

* * *

brevete

PROCEDEU DE MODIFICARE A UNOR POLIESTERI NESATURAȚI

BREVET R.S.R. Nr. 57749

Invenția se referă la un procedeu de modificare a unor poliesteri nesaturați, în scopul îmbunătățirii proprietăților lor mecanice, al obținerii unei rezistențe mărite la hidroliză, precum și a unor proprietăți bune de prelucrare.

Prin acest procedeu se efectuează aductarea poliesterilor nesaturați la temperatura de 180—200°C, cu 9—11 p. gr. colofoniu esterificat.

Poliesterul nesaturat modificat prezintă proprietăți mecanice și de prelucrare îmbunătățite.

Aplicarea invenției prezintă avantajul de a se obține poliesteri nesaturați modificați cu rezistență îmbunătățită la apă rece și caldă, rezistență bună la încovoiere statică și dinamică și casanță redusă. De asemenea, ei se comportă foarte bine la prelucrarea mecanică prin așchiere.

Dosar nr. 67159
Data înregistrării: 03.06.1971
Data publicării: 25.09.1974
AUTORI:
Chim. Ion Sorin Nanu
Ing. Virginia Manoviciu
Ing. Ionel Manoviciu
Ing. Emilian Secoșan

Int. Cl.: C 08 g 17/16
Cl.: 39 b, 22/10
C.Z.U.: 678.7.
TITULAR:
Centrala industrială de medicamente, cosmetice, coloranți și lacuri-București

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA MONOACETATULUI ETILENGLICOLULUI

BREVET R.S.R. Nr. 56046

Invenția se referă la un procedeu de sinteză a monoacetatului etilenglicolului prin reacția de esterificare a acidului acetic glacial cu etilenglicolul, în prezența sulfatului de cupru, drept catalizator și deshidratant.

Este cunoscută larga folosire a monoacetatului etilenglicolului ca solvent pentru polimeri, în industria lacurilor, ca dispersant al pigmenților naturali și în calitate de component al unsorilor anticorosive.

Procedeul descris utilizează ca agent de deshidratare și catalizator al reacției de esterificare sulfatul de cupru sau alt compus potrivit.

Din cantitatea de sulfat de cupru necesară, 1/5 se introduce în mediul de reacție, iar restul de 4/5 se află în afara mediului de reacție, într-un dispozitiv, ceea ce permite captarea refluxului și reintroducerea acidului acetic în stare anhidră în vasul de reacție.

Dosar: 64501
Data înregistrării: 23.09.1970
Data publicării: 10.11.1973
AUTORI:
Chim. Ioan Druță
Dr. ing. Constantin Budeanu

Int. cl.: C 07 c 69/12
Cl.: 12 0, 12
C.Z.U.: 547
TITULAR:
Fabrica de produse chimice „Solventul"-Timișoara

RODICA ENE

Variația numărului de echilibre teoretice într-o coloană de adsorbție

D.C.541.183:66.048

The article analyses the variation in number of the theoretical plates in an adsorption column, according to the speed of concentration of the solution and the length of the column. The experimental results are discussed in a new light as regards the theoretical interpretation.

Metodă modernă de analiză, cromatografia de eluție este folosită la determinarea cantitativă și calitativă a componenților unui amestec.

Capacitatea de separare a coloanelor cromatografice, deci eficacitatea separării componenților, se exprimă și prin noțiunea de taler teoretic. Pentru determinarea numărului de talere teoretice sau a înălțimii echivalente unui taler sînt cunoscute mai multe expresii matematice [1—6].

Teoria talerelor și conceptul de înălțime echivalentă talerului teoretic nu iau, însă, în considerație dimensiunea particulelor solide, viteza de curgere a fazei mobile, temperatura și alți parametri caracteristici ai coloanei. H a d d e n și B a u m a n n [6] arată că numărul de talere este proporțional cu lungimea coloanei, iar R o b u [4], că înălțimea echivalentă unui echilibru teoretic de adsorbție și desorbție succesivă, care au loc de-a lungul coloanei cromatografice, trebuie să depindă de viteza de deplasare a lichidului care traversează coloana.

În lucrarea de față se determină variația numărului de talere teoretice în funcție de viteza de trecere a soluției prin coloana de adsorbție, de concentrația soluției și de lungimea coloanei.

Partea experimentală

Determinările experimentale s-au făcut pentru patru viteze de trecere a unei soluții de acid acetic prin coloana de adsorbție, respectiv:

$v_1 = 0{,}2727$ cm³/min, $v_2 = 0{,}5$ cm³/min,
$v_3 = 1$ cm³/min, $v_4 = 2$ cm³/min.

Soluțiile de acid acetic au avut concentrația fie de 3%, fie de 10%. Coloanele utilizate au fost din sticlă, avînd lungimea fie de 20 cm, fie de 40 cm, diametrul interior a fost de 8 mm, iar secțiunea, s, a coloanei a fost de 0,5024 cm².

Coloanele au fost umplute cu cărbune activ de granulație 0,5—1 mm.

Corespondentul vitezei volumare, în viteză liniară, pentru cele patru viteze de trecere a soluției de acid acetic, este dat în tabelul 1. Concentrația înainte (y_0) și după ieșirea (y_p) din coloană s-a determinat titrimetric cu soluție NaOH 0,1 N.

Tabelul 1

cm³/min	cm/min	m/h
0,27	0,542	0,326
0,5	0,995	0,597
1,0	1,990	1,194
2,0	3,980	2,388

Rezultate și discuții

Curbele de ieșire din coloana de adsorbție, pentru fiecare viteză, concentrație și lungime a coloanei, sînt reprezentate în figurile 1—4.

Se observă că timpul în care se ajunge la saturația stratului de cărbune activ este cu atît mai mare, cu cît lungimea coloanei este mai mare, iar viteza și concentrația soluției sînt mai mici.

Curbele obținute se deosebesc prin panta lor, care este cu atît mai mare, cu cît este mai mare viteza de trecere a soluției de acid acetic prin coloana de adsorbție. Panta curbelor s-a determinat considerînd punctul de inflexiune a lor la $y_p/y_0 = 0{,}5$ și porțiunea $y_p/y_0 = 0{,}4$ la $y_p/y_0 = 0{,}6$ dreaptă (tabelul 2).

La aceeași viteză de trecere a soluției, panta curbelor de ieșire din coloana de adsorbție este mai mare la o lungime mai mică. La o aceeași viteză și lungime a coloanei, la concentrație mai mică, panta este mai mică, așa cum reiese din figura 5.

Din analiza curbelor de ieșire din coloana de adsorbție, în ordinea descrescătoare a vitezelor în funcție de timp, se observă că există o viteză-limită maximă de curgere a soluției peste stratul de fază staționară, peste care timpul în care se ajunge la satu-

Tabelul 2

VALOAREA PANTEI ŞI A TIMPULUI LA $y_p/y_o = 0,5$, DIN CURBELE EXPERIMENTALE

Viteza	Soluţie 3% acid acetic				Soluţie 10% acid acetic			
	L = 20 cm		L = 40 cm		L = 20 cm		L = 40 cm	
	panta	t [min] la $y_p/y_o = 0,5$	panta	t [min] la $y_p/y_o = 0,5$	panta	t [min] la $y_p/y_o = 0,5$	panta	t [min] la $y_p/y_o = 0,5$
v_1	0,087	53,8	0,07	153,2	0,1	47,0	0,083	106,6
v_2	0,111	31,6	0,095	89,2	0,143	26,8	0,11	47,8
v_3	0,133	15,0	0,125	41,4	0,22	13,4	0,18	26,7
v_4	0,16	7,0	0,15	20,0	0,28	6,8	0,25	13,0

raţia stratului este practic acelaşi, deci curba de ieşire va avea practic aceeaşi pantă.

Privind procesul cromatografiei din punctul de vedere al transportului de substanţă între o fază mobilă (efluentul) şi o fază fixă (adsorbantul) şi considerînd că înălţimea coloanei de adsorbant poate fi împărţită într-un număr de înălţimi echivalente unui echilibru teoretic, R o b u [4] a obţinut relaţii între concentraţia y_p la ieşirea din echilibrul p şi cantitatea de fază mobilă S, care a trecut prin echilibrul p;

$$y_p = y_o \left\{ 1 = e^{-KS/a} \left[1 + \frac{KS}{a} \cdot \frac{1}{1!} + \left(\frac{KS}{a} \right)^2 \cdot \frac{1}{2!} + \ldots + \left(\frac{KS}{a} \right)^{p-1} \cdot \frac{1}{(p-1)!} \right] \right\} \quad (1)$$

expresie care reprezintă curba de ieşire a adsorbţiei,

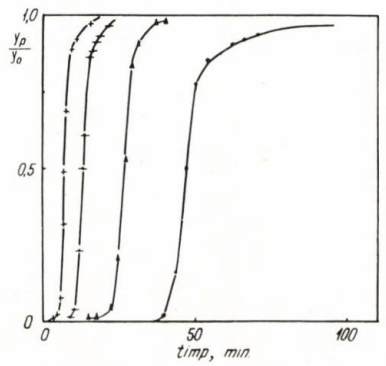


Fig. 1. Curba de ieşire din coloana de adsorbţie, de 20 cm lungime a soluţiei de acid acetic 3%:
● — viteza $v_1 = 0,27$, cm³/min
▲ — viteza $v_2 = 0,5$, cm³/min
-●- — viteza $v_3 = 1,0$, cm³/min
\+ — viteza $v_4 = 2,0$, cm³/min

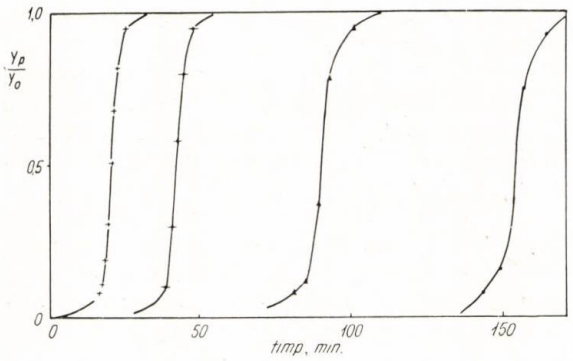


Fig. 2. Curba de ieşire din coloana de adsorbţie, de 40 cm lungime, a soluţiei de acid acetic 3%:
● — viteza $v_1 = 0,27$, cm³/min
▲ — viteza $v_2 = 0,5$, cm³/min
-●- — viteza $v_3 = 1,0$, cm³/min
\+ — viteza $v_4 = 2,0$, cm³/min

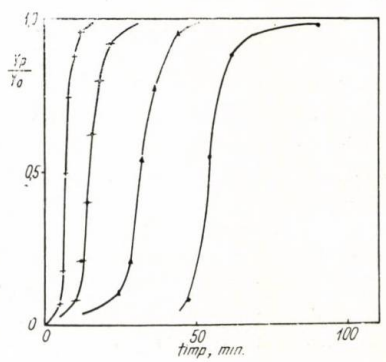


Fig. 3. Curba de ieşire din coloana de adsorbţie de 20 cm lungime. a soluţiei de acid acetic 10%:
● — viteza $v_1 = 0,27$, cm³/min
▲ — viteza $v_2 = 0,5$, cm³/min
-●- — viteza $v_3 = 1,0$, cm³/min
\+ — viteza $v_4 = 2,0$, cm³/min

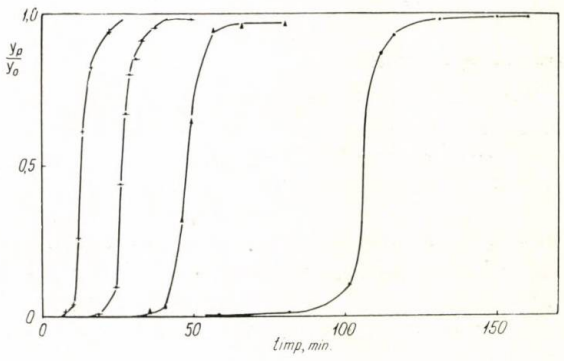


Fig. 4. Curba de ieşire din coloana de adsorbţie, de 40 cm lungime, a soluţiei de acid acetic 10%:
● — viteza $v_1 = 0,27$, cm³/min
▲ — viteza $v_2 = 0,5$, cm³/min
-●- — viteza $v_3 = 1,0$, cm³/min
\+ — viteza $v_4 = 2,0$, cm³/min

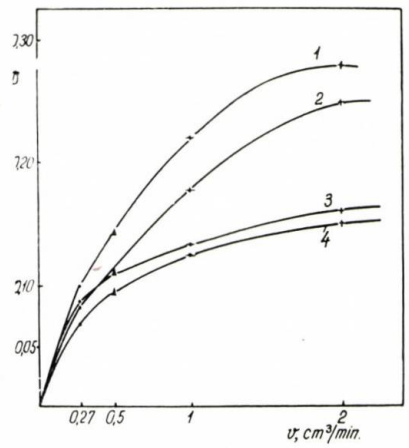


Fig. 5. Variația pantei curbelor de ieșire din coloana de adsorbție în funcție de viteza de trecere a soluției prin coloană:

1 — sol. 3%, L = 20 cm; *2* — sol. 3%, L = 40 cm;. *3* — sol 10% L = 20 cm; *4* — sol. 10%, L = 40 cm.

● — viteza v_1 = 0,27, cm³/min
▲ — viteza v_2 = 0,5, cm³/min
-●- — viteza v_3 = 1,0, cm³/min
\+ — viteza v_4 = 2,0, cm³/min

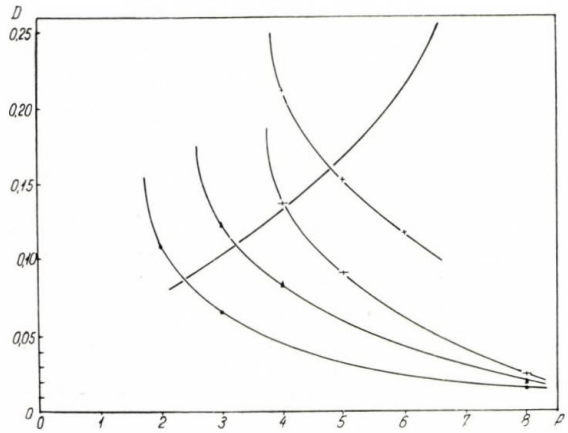


Fig. 6. Determinarea lui p, la soluția de 3%, lungimea coloanei = 20 cm:

● — viteza v_1 = 0,27, cm³/min
▲ — viteza v_2 = 0,5, cm³/min
-●- — viteza v_3 = 1,0, cm³/min
\+ — viteza v_4 = 2,0, cm³/min

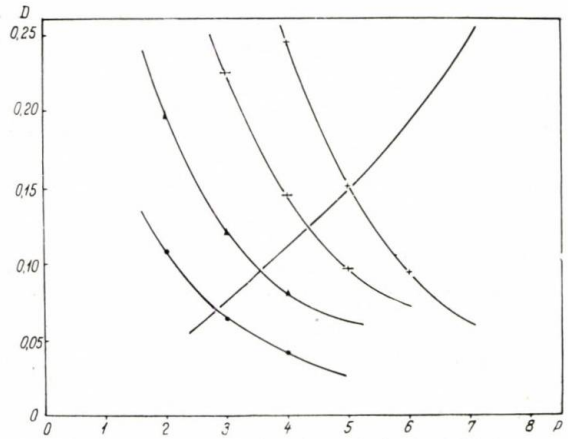


Fig. 7. Determinarea lui p, la soluția de 3%, la lungimea coloanei = 40 cm:

● — viteza v_1 = 0,27, cm³/min
▲ — viteza v_2 = 0,5, cm³/min
-●- — viteza v_3 = 1,0, cm³/min
\+ — viteza v_4 = 2,0, cm³/min

în care:

S este cantitatea fazei mobile, kg;
a — cantitatea fazei staționare pe înălțimea corespunzătoare unui echilibru, kg;
y_p — concentrația substanței în fază mobilă la ieșirea din echilibru, kg/kg;
y_o — concentrația substanței în faza mobilă la intrarea în echilibru, kg/kg;
K — constanta de distribuție.

Ecuația (1) se poate scrie [4]:

$$\frac{y_p}{y_o} = \int_0^{KS/a} \frac{e^{-KS/a}}{(p-1)!} \left(\frac{KS}{a}\right)^{p-1} d\left(\frac{KS}{a}\right) \qquad (2)$$

și utilizînd aproximația lui Ştirling:

$$(p-1)! = e^{-(p-1)} (p-1)^{(p-1)} \sqrt{2\pi(p-1)} \qquad (3)$$

se obține:

$$\frac{y_p}{y_0} = \int_0^{KS/a} \frac{e^{-KS/a}}{e^{-(p-1)} (p-1)^{(p-1)} \sqrt{2\pi(p-1)}} \left(\frac{KS}{a}\right)^{p-1} d\left(\frac{KS}{a}\right) \qquad (4)$$

Făcînd derivata ecuației (1) se obține:

$$\frac{d\left(\frac{y_p}{y_0}\right)}{dS} = \left(\frac{K}{a}\right)^p e^{-KS/a} \frac{S^{(p-1)}}{(p-1)!} \qquad (5)$$

S-a considerat:

$$\left.\begin{aligned} S &= M \times t, \text{ cm}^3 \\ M &= s \times v, \text{ cm}^3/\text{min} \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

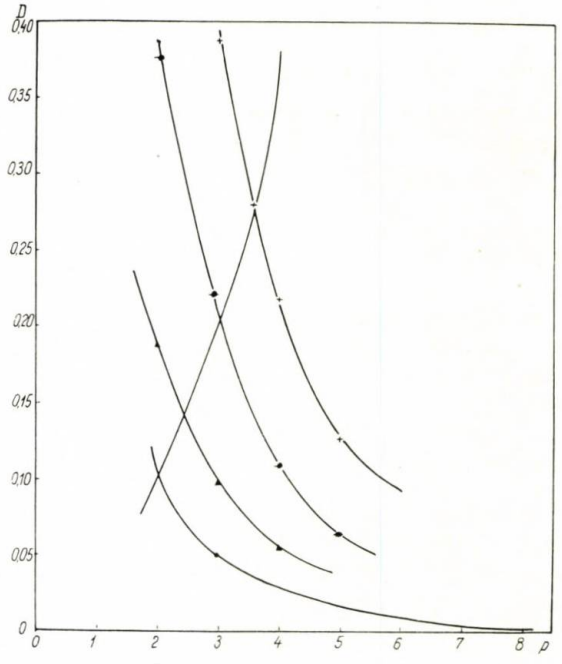


Fig. 8. Determinarea lui p, la soluția de 10%, la lungimea coloanei = 20 cm:

● — viteza v_1 = 0,27, cm³/min
▲ — viteza v_2 = 0,5, cm³/min
-●- — viteza v_3 = 1,0, cm³/min
\+ — viteza v_4 = 2,0, cm³/min

deci:

$$\frac{KS}{a} = \frac{K.s.v.t}{a} \qquad (7)$$

$$\text{Dar } a = \frac{g}{p},$$

unde g este greutatea cărbunelui activ, g;
p — numărul de echilibre.
Înlocuind în (7) se obține:

$$\frac{}{a} = \frac{K.s.v}{g} \text{ p.t} = \text{m} \times \text{t} \qquad (8)$$

$$\text{unde } m = \frac{\text{Ksv}}{g} \cdot p$$

Din ecuațiile (6): $S = s.v.t.$, sau $dS = s.\ vdt$,
Ecuația (1) derivată în funcție de timp devine:

$$\frac{d\left(\frac{y_p}{y_o}\right)}{dt} = \left(\frac{K}{a}\right)^p \times s.v. \times e^{-mt} \frac{(s.v)^{p-1}}{(p-1)!} t^{(p-1)} \qquad (9)$$

Ecuația (4) prin derivare în funcție de timp devine:

$$\frac{d\left(\frac{y_p}{y_o}\right)}{dt} = \frac{s \times v}{\sqrt{2\pi\ (p-1)}} \left(\frac{e \times m \times t}{p-1}\right)^{p-1} e^{-mt} \qquad (10)$$

Această ecuație (10) a fost utilizată pentru a exprima numărul de talere p, în funcție de panta $d\ (y_p/y_o)/dt$ a curbelor de ieșire din coloana de adsorbție.

În utilizarea ecuației (10) s-a folosit atît panta, cît și timpul corespunzător unei viteze la $y_p/y_o = 0{,}5$, din tabelul 2.
Pentru cărbunele folosit s-a considerat $K = 0{,}1$.

S-a notat $\frac{d\left(\frac{y_p}{y_o}\right)}{dt}$ cu D.

La fiecare viteză de trecere a soluției, pentru o concentrație și o lungime a coloanei date, s-au dat mai multe valori variabilei p, s-a determinat D și s-au trasat curbele $D = f(p)$, (fig. 6—9). Pentru valoarea D, determinată din curbele experimentale, la o anumită viteză și concentrație a soluției și lungime a coloanei, s-a determinat p, prin intersectarea paralelei la abscisă, din punctul de pe ordonată, care reprezenta panta respectivă, cu curba $Df\ (p)$ pentru viteza dată, și citirea lui p pe perpendiculara din acel punct pe abscisă.

Concluzii

Rezultatele experimentale duc la concluzia că odată cu creșterea vitezei de trecere a soluției prin coloana de adsorbție are loc o creștere a numărului de talere teoretice corespunzătoare înălțimii stratului de cărbune activ. La o aceeași viteză de trecere a soluției, la o lungime mai mare de coloană de adsorbție, numărul de echilibre echivalente crește. Se observă că, la aceeași lungime de coloană de adsorbție și la aceeași viteză de trecere a soluției, la o concentrație mai mare a fazei mobile, numărul de echilibre echivalente este mai mic.

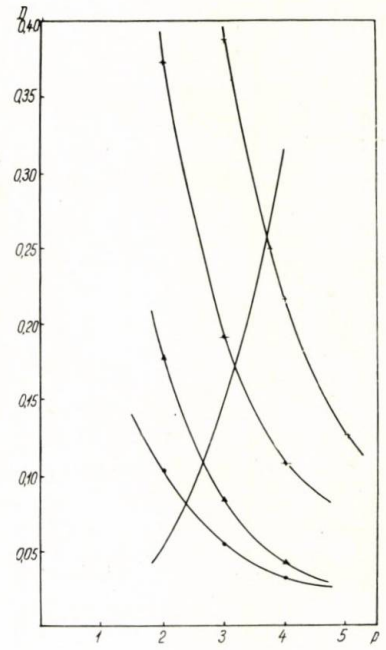


Fig. 9. Determinarea lui p, la soluție de 10%, la lungimea coloanei = 40 cm:
● — viteza v_1 = 0,27, cm³/min
▲ — viteza v_2 = 0,5, cm³/min
-●- — viteza v_3 = 1,0, cm³/min
+ — viteza v_4 = 2,0, cm³/min

S-a constatat că numărul de echilibre echivalente înălțimii stratului de cărbune activ crește exponențial cu creșterea vitezei de trecere a soluției și va rămîne practic constant dacă viteza depășește o anumită valoare.

Din considerațiile privind panta curbelor de ieșire din coloana de adsorbție, se observă că cea mai mică pantă (derivata de ordinul întîi a expresiei curbei de adsorbție, ecuația 10) o au cele pentru lungimea cea mai mare a coloanei și concentrația cea mai mică a fazei mobile, deci în acest caz numărul de echilibre echivalente, p, va fi maximum, pentru fiecare viteză în parte.

Bibliografie

1. Röck, H., Chem. Ing. Techn, **28**, nr. 7, 1956, p. 289—295.
2. Martin, A. J. P. și Synge, R. L., Biochem. J, 35, 1941, p. 1 358.
3. Littlewood, A. B., Phillips, C. S. G. și Prince, D. T. J. Chem. Soc. 1955, p. 1 480—1 489.
4. Robu, I. V., Procese și aparate de separare în industria petrolului și petrochimie. Ed. didactică și pedagogică, 1968, p. 650.
5. Glueckauf, E., Trans. Faraday Soc, **51**, 1955, p. 34.
6. Hadden, N. și Baumann, F., Basic liquid chromatography, Printed în U.S.A., 1971.

* * *

VALERIU V. JINESCU
MIHAELA PĂUNESCU

Calculul utilajului chimic la funcționarea în regim tranzitoriu

D.C.66.02.001.24

The effect of the duration of the transitory regime (heating-cooling) on the resistance of the equipment body and on the screws of flange bents is analysed. Adequate calculus relations are established and the necessity is emphasized of calculating the heating (cooling) speed of the equipment body and the variation speed of the temperature difference between the screws and the flange. It results that as far as the high pressure bodies are concerned the heating under pressure and the cooling without internal pressure are advantageous. The necessary duration of the transitory regime in the cylindrical body made of alloy steel is higher than for the same body made of carbon steel.

Starea de echilibru într-un sistem oarecare nu poate fi atinsă decît printr-o serie de situații tranzitorii succesive. Modul în care se ajunge la starea de echilibru, precum și durata regimului tranzitoriu determină intensitatea efectului interior, ca urmare a acțiunii exterioare.

Încălzirea sau răcirea utilajelor sau a unor părți ale acestora nu este permis să se efectueze la întîmplare. O viteză de încălzire sau de răcire mai mare decît cea admisibilă poate duce la fisurarea sau chiar la distrugerea mașinii sau a aparatului, datorită eforturilor unitare determinate de temperatură. De exemplu, mantaua unui reactor care funcționează la temperatură înaltă, neizolată la exterior, se poate fisura datorită eforturilor unitare din temperatură, determinate de scăderea temperaturii mediului exterior (iarna) și de intensificarea transferului termic, ca urmare a acțiunii vîntului. Scoaterea din funcțiune a unui asemenea reactor și răcirea sa pînă la temperatura mediului ambiant sub acțiunea vîntului pe timp de iarnă pot determina fisurarea acestuia datorită unei viteze de răcire mai mari decît viteza critică (maximă admisibilă) pentru materialul și reactorul considerate.

Regimul tranzitoriu nu se întîlnește numai la punerea în funcțiune sau la scoaterea din funcțiune a mașinilor și aparatelor. Părți separate ale acestora, supuse tratamentului termic, sînt solicitate în perioadele de încălzire și apoi de răcire în condițiile regimului tranzitoriu. Timpul de încălzire pînă la temperatura la care se face tratamentul termic, precum și timpul de răcire pînă la temperatura mediului ambiant trebuie calculate; o încălzire sau o răcire prea rapide în timpul tratamentului termic pot duce la apariția unor eforturi unitare periculoase. De exemplu, după sudare, recipientele cu perete subțire din oțel sînt supuse tratamentului de recoacere de detensionare care constă într-o încălzire pînă la 600—650°C, urmată de o răcire înceată. Timpul de încălzire se determină — după unele indicații — luînd cîte 2—2,5 min pentru fiecare mm grosime de perete, însă minimum 30 min [1]. Timpul tranzitoriu astfel „calculat'' este destul de arbitrar și acceptarea lui poate duce uneori la o stare de eforturi unitare din temperatură periculoase, care determină depășirea limitei de curgere, putîndu-se ajunge la fisurare.

Cu cît viteza de încălzire este mai mare, cu atît diferența de temperatură dintre două straturi alăturate va fi mai mare și, prin urmare, eforturile unitare determinate de temperatură vor fi mai mari.

Stabilirea relației vitezei de încălzire

$$v_i = \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} \tag{1}$$

se face punînd condiția ca v_i să aibă o asemenea valoare, încît efortul unitar maxim în timpul regimului tranzitoriu să nu depășească rezistența admisibilă a materialului în condițiile date.

La aparatele sau la mașinile prevăzute cu îmbinări demontabile, transmiterea căldurii de la flanșe la șurub se face: prin conducție, de la flanșă la piuliță și de la aceasta la șurub; prin convecție naturală și radiație în spațiul inelar dintre șurub și gaura corespunzătoare în flanșă. Deoarece suprafețele de contact dintre piuliță și flanșă și apoi dintre filetul piuliței și al șurubului nu permit un transfer suficient de intens (uneori filetul se unge cu unsori rezistente la temperaturi înalte spre a preîntîmpina griparea), diferența dintre temperatura flanșei, T_f, și temperatura șurubului, $T_{\check{s}}$, devine cu atît mai mare cu cît viteza de încălzire este mai mare și cu cît temperatura finală a flanșei urmează a fi mai mare.

Se impune, prin urmare, și stabilirea vitezei de variație $v_{\Delta T}$ a diferenței de temperatură, ΔT, dintre flanșă și șurub:

$$v_{\Delta T} = \frac{\mathrm{d}(\Delta T)}{\mathrm{d}t} \tag{2}$$

Viteza medie de variație a diferenței de temperatură are expresia:

$$v_{\Delta T} = \frac{T_f - T_s}{ti} \tag{3}$$

unde t_i este timpul de încălzire.

Diferența de temperatură $T_f - T_s$ influențează starea de solicitare a flanșei și a șuruburilor în perioada de tranziție. Deoarece la încălzire $T_f > T_{\check{s}}$, flanșa este solicitată suplimentar la compresiune, iar șuruburile la întindere. La răcirea recipientului, la $T < 0$°C, $T_f < T_{\check{s}}$ (sau $|T_f| > T_{\check{s}}|$).

Aceasta impune fie verificarea șuruburilor și a flanșei în condițiile unui anumit regim tranzitoriu, fie stabilirea valorii maxime admisibile pentru $v_{\Delta T}$ și, în consecință, pentru v_i, astfel încît în cursul regimului tranzitoriu solicitarea șuruburilor și a flanșei să nu devină periculoasă.

1. Regimul tranzitoriu al corpului utilajului

În cursul regimului tranzitoriu, valorile eforturilor unitare care iau naștere în corpul utilajului depind de viteza de variație a temperaturii sau de viteza de încălzire.

La un cilindru cu perete de grosime δ, eforturile unitare care apar, ca urmare a încălzirii cu o viteză v_i, au următoarele expresii [2]:

$$\left.\begin{aligned} \sigma_r^{(v_i)} &= 0 \\ \sigma_\theta^{(v_i)} &= \sigma_z^{(v_i)} = v_i \cdot \delta^2 \cdot \Phi \cdot \Phi_f \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

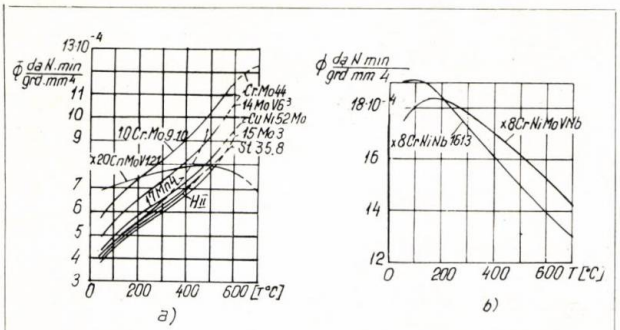


Fig. 1. Dependența factorului de material Φ de temperatură, pentru cîteva oțeluri aliate, după DIN.

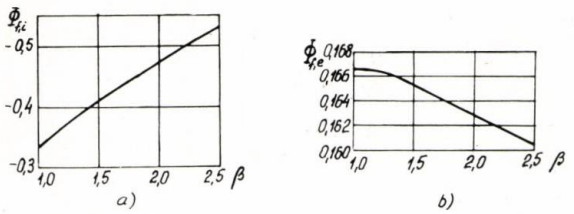


Fig. 2. Dependența de β a factorului de formă:
a — la suprafața interioară, $\Phi_{f,i}$; *b* — la suprafața exterioară $\Phi_{f,e}$.

încît:

$$\sigma_{ech} = v_i \cdot \delta^2 \cdot \Phi \cdot \Phi_f \tag{5}$$

în care (fig. 1):

$$\Phi = 2\,\frac{k_m}{a_T} = \frac{E^{(T)}}{1-\mu^{(T)}} \cdot \frac{\alpha^{(T)}}{a_T^{(T)}} \tag{6}$$

depinde de natura materialului și de temperatură.

Coeficientul de formă Φ_f depinde de rază, încît:

— la suprafața interioară (fig. 2, a):

$$\Phi_f = \Phi_{f.i} = \frac{1}{8} \cdot \frac{(\beta^2-1)(3\beta^2-1) - 4\beta^2 \ln\beta}{(\beta^2-1)(\beta-1)^2} \tag{7}$$

— la suprafața exterioară (fig. 2, b):

$$\Phi_f = \Phi_{f.e} = \frac{1}{8} \cdot \frac{(\beta^4-1) - 4\beta^2 \ln\beta}{(\beta^2-1)(\beta-1)^2} \tag{8}$$

În cazul în care încălzirea corpului are loc sub presiunea internă p_i, pe baza relațiilor anterioare și a celor din [3, tabelul 1], s-au dedus relații pentru calculul vitezei de încălzire, astfel ca $\sigma_{ech} \leqslant \sigma_a$. Relațiile permit calculul lui v_i pentru condițiile suprafeței interioare și exterioare ale cilindrului, atît pentru cazul încălzirii, cît și pentru cel al răcirii corpului aflat sub presiune. Din condiția $\sigma_{ech} = \sigma_a$, în cursul regimului tranzitoriu [4], au rezultat expresiile vitezei de încălzire sau de răcire maxime admisibile $v_{i,a}$, pentru un cilindru cu perete gros [tabelul 1].

Vitezele de încălzire și de răcire admisibile pentru suprafața interioară rezultă mai mici decît cele pentru suprafața exterioară. În practică se vor considera numai vitezele de încălzire sau de răcire admisibile minime.

Pornind de la considerente similare, G r a s s [5] stabilește următoarea expresie pentru viteza de încălzire admisibilă (în valoare absolută).:

$$v_{i,a} = \frac{2a_T^{(T)}}{E^{(T)} \cdot \alpha^{(T)}} \cdot \frac{\sigma_a \pm p_i \dfrac{\beta^2+1}{\beta^2-1}}{r_i^2 \cdot \left[\beta^2 \cdot \ln\beta - \left(\dfrac{\beta^2-1}{2}\right)\right]} \tag{9}$$

în care se ia semnul (+) pentru încălzire sub presiune și semnul (−) pentru răcire sub presiune. Relația (9) a fost obținută prin compunerea numai a eforturilor unitare inelare din temperatură și presiune, și prin neglijarea factorului $\dfrac{1}{1-\mu}$ din expresia eforturilor unitare determinate de temperatură. Cu toate acestea valorile obținute pentru $v_{i,a}$ cu formula(9) sînt apropiate de cele care rezultă din calculul la $r = r_i$ conform tabelului 1.

Deoarece valorile caracteristicilor fizice ale materialului variază pe intervale de temperatură, rezultă că $v_{i,a}$ se va calcula pe intervale de temperatură. Se recomandă ca acestea să fie de circa 50 grd. În tabelul 2 și figura 3 se dau valorile medii ale caracteristicilor fizice, necesare calculului lui $v_{i,a}$, pentru cîteva materiale în funcție de intervalul de temperatură.

Timpul de încălzire admisibil corespunzător fiecărui interval de temperatură, ΔT_i:

$$t_{i,i} = \frac{\Delta T_i}{v_{i,a}} \tag{10}$$

în care $v_{i,a}$ se calculează pentru intervalul ΔT_i. Timpul de încălzire total:

$$t_{i,t} = \sum_i t_{i,i} \tag{11}$$

Tabelul 1

Expresiile vitezei de încălzire și de răcire maxime admisibile la un corp cilindric, aflat sub presiunea p_i

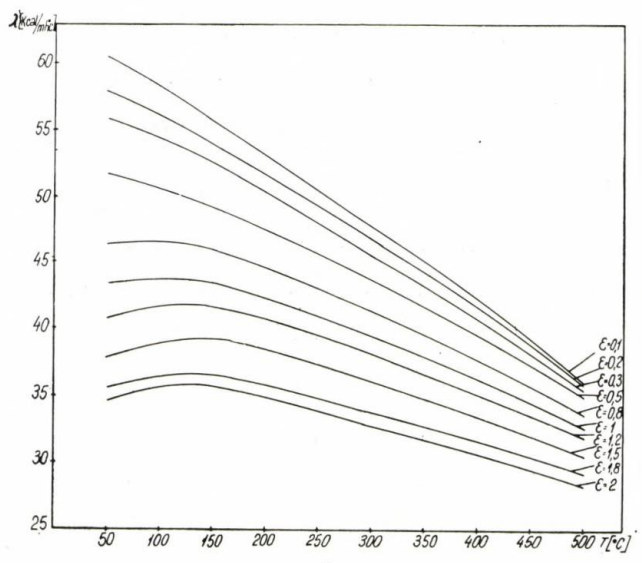
	Relația	Încălzire; $v_{i,a}$	Răcire; $v_{r,a}$	Observații
La suprafața interioară, $r = r_i$	exactă	$-\dfrac{\sqrt{3}}{2}\dfrac{A}{B} + \sqrt{\left(\dfrac{\sigma_a}{B}\right)^2 - \left(\dfrac{A}{2B}\right)^2}$	$-\dfrac{\sqrt{3}}{2}\dfrac{A}{B} - \sqrt{\left(\dfrac{\sigma_a}{B}\right)^2 - \left(\dfrac{A}{2B}\right)^2}$	$A = \sqrt{3} \cdot p_i \dfrac{\beta^2}{\beta^2-1}$
	aproximativă	$-\dfrac{\sigma_a}{B} - \dfrac{A}{B}$	$+\dfrac{\sigma_a}{B} - \dfrac{A}{B}$	$B = \delta^2 \cdot \Phi \cdot \Phi_{f,i}$
La suprafața exterioară $r = r_e$	exactă	$-\dfrac{\sqrt{3}}{2}\dfrac{A'}{B'} + \sqrt{\left(\dfrac{\sigma_a}{B'}\right)^2 - \left(\dfrac{A'}{2B'}\right)^2}$	$-\dfrac{\sqrt{3}}{2}\dfrac{A'}{B'} - \sqrt{\left(\dfrac{\sigma_a}{B'}\right)^2 - \left(\dfrac{A'}{2B'}\right)^2}$	$A' = \dfrac{A}{\beta^2}$
	aproximativă	$\dfrac{\sigma_a}{B'} - \dfrac{A'}{B'}$	$-\dfrac{\sigma_a}{B'} - \dfrac{A'}{B'}$	$B' = \delta^2 \cdot \Phi \cdot \Phi_{f,e}$

Tabelul 2

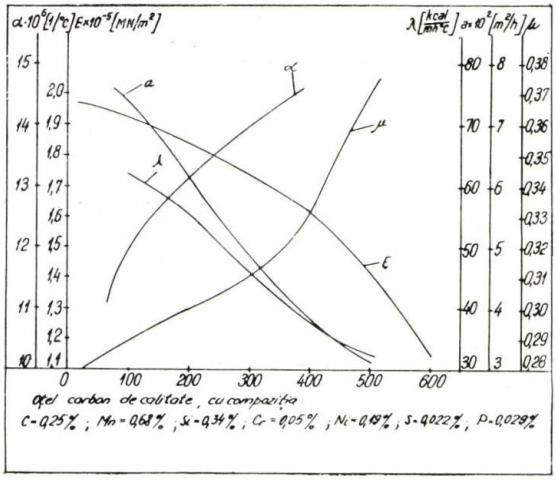
COEFICIENTUL DE DILATARE TERMICĂ LINIARĂ AL OȚELURILOR CARBON

Conținutul de carbon %	$\alpha \times 10^6$ [grd^{-1}]									
	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
0,2	11,5772	11,996	12,3874	12,751	13,0782	13,396	13,6728	14,051	14,172	14,356
0,3	11,4053	11,826	12,2206	12,5885	13,130	13,246	13,5318	13,9185	14,050	14,246
0,5	11,095	11,52	11,921	12,297	12,65	12,98	13,282	13,678	13,84	14,06
0,8	10,691	11,122	11,532	11,922	12,291	12,642	12,969	13,402	13,586	13,642
1,0	10,426	10,86	11,277	11,675	12,056	12,42	12,764	13,215	13,42	13,7
1,2	10,234	10,659	11,084	11,499	11,874	12,259	12,631	13,203	13,314	13,619

Pentru $T < 700$°C și $\%C \leqslant 1{,}2\%$, α se calculează cu relația: $\alpha \times 10^6 = a - bC + 0{,}4C^2$ în care C = conținutul de carbon în %; $a = 11{,}5 + 0{,}92 \times 10^{-2}\, T - 6 \times 10^{-6}\, T^2$ și $b = 1{,}925 - 2{,}5 \times 10^{-6} \times T^2$

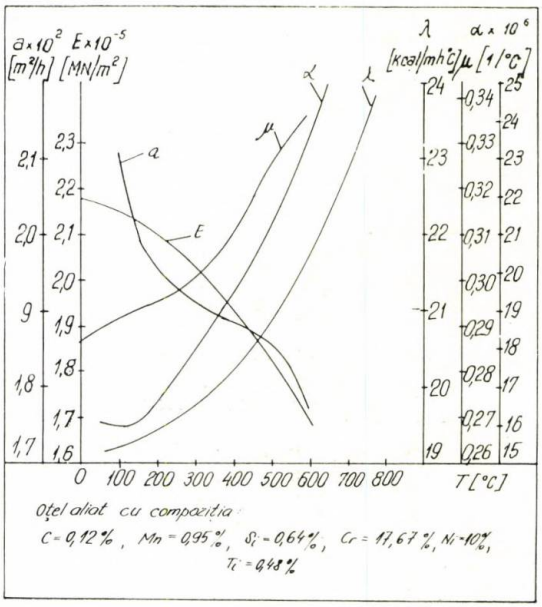


a



b

Fig. 3 *a*. Dependența coeficientului de conductivitate termică, λ, al oțelurilor în funcție de temperatură și de compoziție; ε reprezintă suma elementelor însoțitoare. *b*, *c*. Dependența de temperatură a caracteristicilor fizice E, a, α, λ, μ pentru: *b* — oțel carbon și *c* — oțel aliat.



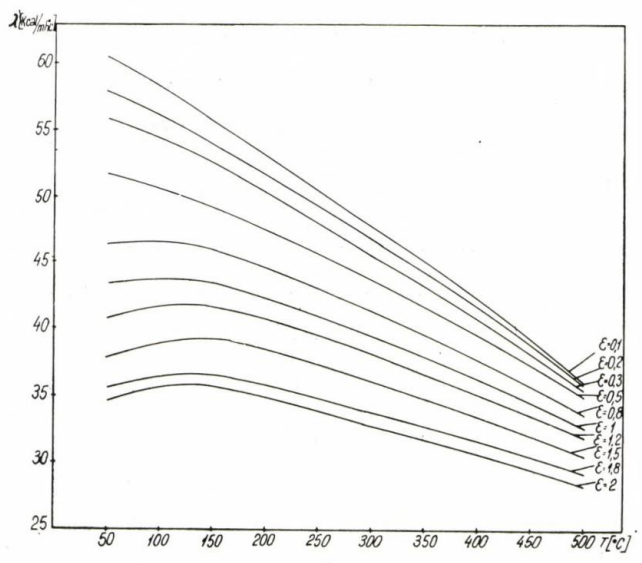
c

Tabelul 2

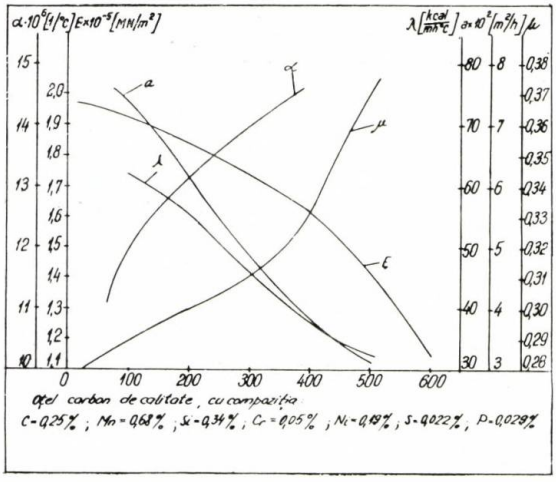
COEFICIENTUL DE DILATARE TERMICĂ LINIARĂ AL OȚELURILOR CARBON

Conținutul de carbon %	$\alpha \times 10^6$ [grd^{-1}]									
	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
0,2	11,5772	11,996	12,3874	12,751	13,0782	13,396	13,6728	14,051	14,172	14,356
0,3	11,4053	11,826	12,2206	12,5885	13,130	13,246	13,5318	13,9185	14,050	14,246
0,5	11,095	11,52	11,921	12,297	12,65	12,98	13,282	13,678	13,84	14,06
0,8	10,691	11,122	11,532	11,922	12,291	12,642	12,969	13,402	13,586	13,642
1,0	10,426	10,86	11,277	11,675	12,056	12,42	12,764	13,215	13,42	13,7
1,2	10,234	10,659	11,084	11,499	11,874	12,259	12,631	13,203	13,314	13,619

Pentru $T < 700$°C și $\%C \leqslant 1{,}2\%$, α se calculează cu relația: $\alpha \times 10^6 = a - bC + 0{,}4C^2$ în care C = conținutul de carbon în %; $a = 11{,}5 + 0{,}92 \times 10^{-2}\, T - 6 \times 10^{-6}\, T^2$ și $b = 1{,}925 - 2{,}5 \times 10^{-6} \times T^2$

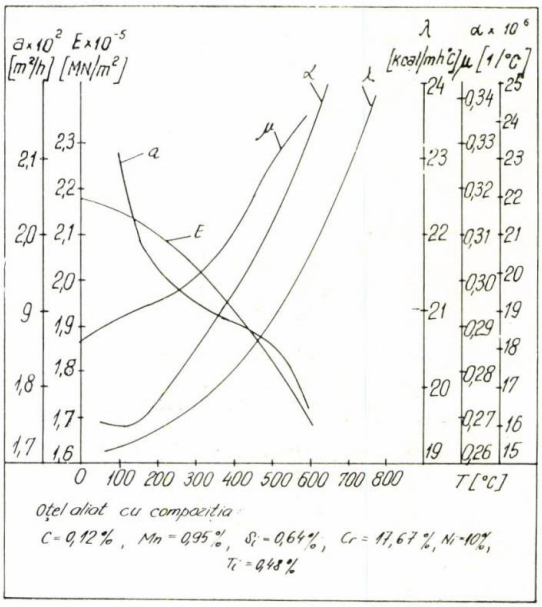


a



b

Fig. 3 *a*. Dependența coeficientului de conductivitate termică, λ, al oțelurilor în funcție de temperatură și de compoziție; ε reprezintă suma elementelor însoțitoare. *b*, *c*. Dependența de temperatură a caracteristicilor fizice E, a, α, λ, μ pentru: *b* — oțel carbon și *c* — oțel aliat.



c

Din relația (9) rezultă că viteza de încălzire sub sarcină este mai mare decît viteza de răcire sub sarcină. Prin urmare, răcirea sub sarcină durează mai mult decît încălzirea sub sarcină. Dacă $p_i = 0$, în timpul răcirii și al încălzirii, atunci durata încălzirii este egală cu durata răcirii.

În vederea exploatării corecte a utilajelor care funcționează la temperaturi ridicate, pentru perioada de tranziție se trasează o diagramă de variație a vitezei de încălzire (sau răcire) în funcție de temperatură, $v_i(T)$, sau o diagramă de variație a temperaturii în timp, $T(t)$.

Din cele ce preced rezultă că durata perioadei de tranziție nu poate fi întîmplătoare. Aceasta trebuie calculată în funcție de caracteristicile fizice ale materialului de construcție, de dimensiunile corpului utilajului și de condițiile regimului tranzitoriu.

2. Regimul tranzitoriu pentru îmbinările cu flanșe ale utilajelor

În perioada de tranziție a corpului utilajului de la o stare staționară la alta, diferența dintre temperaturile flanșei și ale șuruburilor este mult mai mare decît în regim staționar. Această diferență depinde de tipul flanșei, de starea suprafețelor de contact ale flanșei și ale piuliților, de starea filetului și, mai ales, de faptul dacă flanșa este sau nu izolată termic față de mediul înconjurător.

În perioada de tranziție șuruburile sînt solicitate suplimentar, datorită diferenței dintre temperatura flanșei și a șuruburilor. Se poate ajunge la situații în care îmbinarea își pierde etanșeitatea, sau șuruburile sînt solicitate peste limita de curgere. Cu cît izolarea termică a întregii îmbinări cu flanșe este mai bine făcută, cu atît este mai mică diferența de temperatură $T_f - T_{\check{s}}$, și prin aceasta solicitările suplimentare ale elementelor îmbinării se micșorează.

Tabelul 3

DIFERENȚA DE TEMPERATURĂ DINTRE FLANȘE ȘI ȘURUBURI, ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURA MEDIULUI DE LUCRU*

Tipul îmbinării cu flanșe	Temperatura mediului de lucru °C				
	300	350	400	450	500
Flanșe cu gît					
— în perioada de încălzire	20	35	55	90	150
— în regim staționar de exploatare	12	15	17	19	20
Flanșe inelare sudate					
— în perioada de încălzire	13	22	34	50	85
— în regim staționar de exploatare	3	5	6	8	9

* Determinată pentru vapori de apă

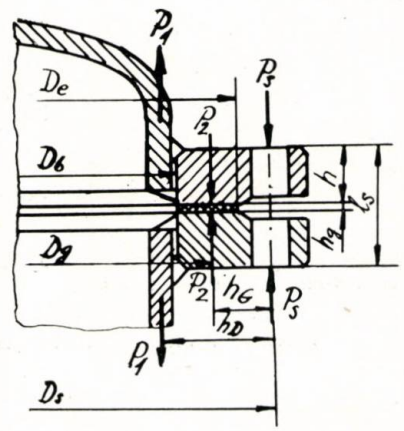


Fig. 4. Forțele care solicită o îmbinare cu flanșă.

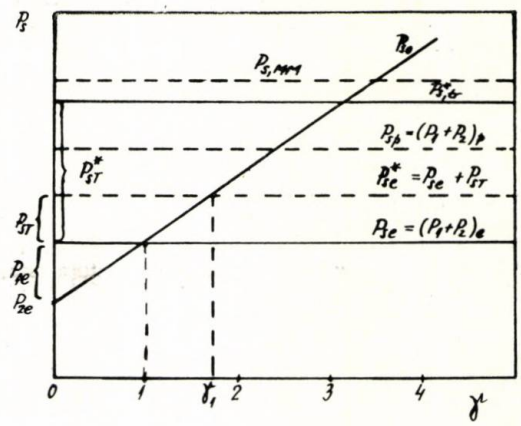


Fig. 5. Dependența de γ a forțelor care solicită șuruburile în condiții de exploatare, la proba de presiune și în condițiile regimului tranzitoriu.

Orientativ, se dau în tabelul 3 valorile diferențelor de temperatură $\Delta T_{fs} = T_f - T_{\check{s}}$, în funcție de tipul flanșei și de temperatura mediului de lucru (vapori de apă), pentru perioada da încălzire și pentru perioada regimului staționar de exploatare [6].

Forțele totale care solicită o îmbinare cu flanșe (fig. 4) sînt:

a. În perioada de montaj (prestrîngere), la $T = T_o$:

$$P_{so} = \pi \cdot b \cdot D_g \cdot q_o \tag{12}$$

în care b este lățimea de calcul sau eficace a garniturii (care este mai mică decît lățimea ei efectivă), D_g — diametrul cercului pe care acționează reacțiunea garniturii, iar q_o — presiunea de strivire a garniturii [7].

b. În perioada de regim staționar, de exploatare, la $T = T_o$ [6]:

$$P_{se} = (P_1 + P_2)_e \tag{13}$$

sau:

$$P_{se} = P_{so} + (1 - \gamma) \cdot P_{1,e} \tag{14}$$

în care P_1 este forța de desfacere, iar P_2 forța de etanșare:

$$\left.\begin{aligned} P_1 &= \frac{\pi}{4} \cdot D_g^2 \cdot p_c \\ P_2 &= 2 \cdot \pi \cdot b \cdot D_g \cdot m \cdot p_c \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

În relațiile anterioare, p_c este presiunea de calcul iar m — coeficient care indică de cîte ori presiunea pe garnitură trebuie să depășească presiunea de lucru. Expresia lui γ depinde de metoda adoptată pentru calculul flanșei.

În cazul metodei expuse de K a r a s e v [6,8]:

$$\gamma = \frac{y_s + 2\varphi \cdot h_G \cdot h_D}{y_s + y_g + 2 \cdot \varphi \cdot h_G^2} \tag{15}$$

în care h_G, h_D rezultă din figura 4, φ este rotația talerului flanșei în jurul diametrului D_g produsă de un moment egal cu unitatea [6], iar $y_s = z \cdot \dfrac{l_s}{A_s \cdot E_s}$ — elasticitatea șuruburilor;

$y_g = \dfrac{h_g}{A_g E_g}$ — elasticitatea garniturii.

În cazul utilizării metodei Waters, din relațiile (12)—(15) se obține:

$$\gamma = \frac{4 \cdot h}{D_g} \cdot \left(\frac{q_o}{p_c} - 2m \right) \tag{16}$$

Cu această notație, corelația dintre P_{se} și P_{so} în cuprinsul metodei de calcul Waters poate fi pusă sub forma elocventă dată de relația (14).

c. În perioada de regim staționar de exploatare la temperatură superioară temperaturii de montaj, $T > T_o$, [6]:

$$P^*_{se} = P_{se} + P_{ST} = P_{so} + (1-\gamma) \cdot P_{1,e} + P_{ST} \qquad (17)$$

în care:

$$P_{ST} = \frac{\alpha_f \cdot T_f - \alpha_s \cdot T_s}{y_s + y_g + 2\varphi h_G^2} \cdot l_s \qquad (18)$$

Relația (18) este valabilă în cazurile în care dilatarea termică a garniturii este neglijabilă în comparație cu a celorlalte elemente ale îmbinării. În cazul garniturilor metalice, relația (18) duce la erori cu atît mai mari cu cît garnitura este mai groasă. În perioada de tranziție (încălzire sau răcire) sub sarcină, forța în șuruburi $P^*_{s,tr}$ se calculează cu relația (17), iar P^*_{ST} cu relația (18), în care vor interveni, însă, temperaturile T_f și T_s corespunzătoare acestei perioade.

Pentru flanșele care lucrează la $T = T_o$, este avantajos ca sarcina maximă în șuruburi să fie cea din exploatare. Dacă $\gamma > 1$, atunci $P_{so} > P_{se}$, încît în condiții de exploatare are loc descărcarea șuruburilor sub sarcină.

La flanșa care lucrează la $T > T_o$ dacă $\gamma > \gamma_1$ (fig. 5), atunci, $P_{so} > P^*_{se}$ încît și aici are loc descărcarea șuruburilor sub sarcină, în condiții de exploatare. Valoarea funcției γ este importantă, deoarece strîngerea garniturii în condiții de exploatare depinde atît de prestrîngerea aplicată, cît și de γ. Din relațiile (13) și (14) rezultă:

$$P_{2e} = P_{so} - \gamma P_1 \qquad (19)$$

Cu cît γ este mai mic, cu atît strîngerea în exploatare este mai eficientă.

Din relațiile (14), (17) sau (19) se obține expresia forței din șuruburi necesară la prestrîngere:

$$P_{so} = P_{2e} + \gamma P_1 \qquad (20)$$

care variază liniar cu γ și este independentă de condițiile de încălzire în cursul regimului staționar sau tranzitoriu.

În vederea probei hidraulice (la rece), forța în șuruburi la prestrîngere se calculează cu una dintre relațiile (12) sau (20), în care p_c se înlocuiește cu p_p. Forța din șuruburi în timpul probei hidraulice se calculează cu relația (13), în care p_c se înlocuiește cu p_p:

$$P_{sp} = (P_1 + P_2)_p \qquad (21)$$

În figura 5 s-a reprezentat grafic variația cu γ a sarcinii în șuruburi: în condiții de montaj (P_{so}), în exploatare la $T = T_o$, (P_{se}), în exploatare la $T > T_o$, (P^*_{se}), în perioada de tranziție sub sarcină de la T_o și la $T > T_o$, ($P^*_{s,tr}$), și în condiții de probă hidraulică ($P_{s,p}$).

În general, $P_{so} > P^*_{se}$ și $P_{sp} > P^*_{se}$. Forța din șuruburi în perioada de tranziție poate fi mai mare sau mai mică decît P_{sp}; aceasta depinde de diferența dintre temperatura flanșei și a șurubului și, în consecință, de viteza de încălzire a utilajului.

Se impune ca în cel mai dezavantajos caz de solicitare, efortul unitar echivalent din șurub, calculat cu includerea eforturilor unitare de răsucire datorite prestrîngerii (dacă este cazul), să nu depășească valoarea $\sigma_M = 0{,}8 \cdot \sigma_c^{(T)}$ [6]. Rezultă că *încărcarea maximum maximorum* admisă pentru șuruburi, $P_{s,MM}$, va fi:

$$P_{s,MM} = z \cdot \frac{\pi \cdot d_1^2}{4} \cdot \sigma_M \qquad (22)$$

În perioada de tranziție este necesar ca (fig. 5):

$$P^*_{s,tr} \leqslant P_{s,MM} \qquad (23)$$

Din relațiile (17) și (23) rezultă:

$$P_{s,T} \leqslant P_{s,MM} - P_{se} \qquad (24)$$

care împreună cu relația (18) duce la:

$$\alpha_f T_f - \alpha_s T_s \leqslant \frac{y_s + y_g + 2\varphi \cdot h_G^2}{l_s} \cdot (P_{s,MM} - P_{se}). \qquad (25)$$

Se notează:

$$\Delta T_{fs} = T_f - T_s \qquad (26)$$

de unde:

$$T_s = T_f - \Delta T_{fs}$$

încît relația (25) devine:

$$\alpha_s \cdot \Delta T_{fs} \leqslant \frac{y_s + y_g + 2\varphi h_G^2}{l_s} (P_{s,MM} - P_{s,e}) + T_f(\alpha_s - \alpha_f) \qquad (27)$$

Dacă șuruburile și flanșa au coeficienți de dilatare liniară egali, atunci ultimul termen din membrul drept al inegalității (27) se anulează. Din relația (27) se obține:

$$\Delta T_{fs} \leqslant (\Delta T_{fs})\, a \qquad (28)$$

în care diferența de temperatură admisibilă dintre flanșă și șuruburi:

$$(\Delta T_{fs})_a = \frac{y_s + y_g + 2\varphi h_G^2}{\alpha_s \cdot l_s} (P_{s,MM} - P_{s,e}) + T_f \left(1 - \frac{\alpha_f}{\alpha_s}\right) \qquad (29)$$

Prin împărțirea cu timpul de încălzire sau de răcire a membrilor inegalității (28), rezultă:

$$\frac{\Delta T_{fs}}{t_i} \leqslant \frac{(\Delta T_{fs})\, a}{t_i}$$

sau, pe baza relației (3):

$$\bar{v}_{\Delta T} \leqslant (\bar{v}_{\Delta T})\, a \qquad (30)$$

Viteza de variație medie a diferenței dintre temperatura flanșei și a șuruburilor trebuie să fie mai mică decît valoarea ei medie admisibilă, $(\bar{v}_{\Delta T})\, a$. Pe fiecare interval de temperatură $\Delta T_{j,j+1}$ pentru care se calculează viteza medie de încălzire a corpului utilajului:

$$(\bar{v}_i)_j = \frac{\Delta T_{j,j+1}}{(t_i)_j} \qquad (31)$$

se calculează și $(\Delta T_{fs})_a$ și, în consecință, $(\bar{v}_{\Delta T})\, a$.

Problema, importantă din punct de vedere practic, ce se pune în continuare este de a se stabili valoarea lui $\bar{v}_i$ astfel ca $\bar{v}_{\Delta T} \leqslant (\bar{v}_{\Delta T})_a$. În acest scop este necesară stabilirea unei interdependențe între $\bar{v}_i$ și $\bar{v}_{\Delta T}$. Deoarece asemenea relații nu au fost stabilite în literatură, se va presupune, în primă aproximație, o interdependență de forma:

$$\bar{v}_{\Delta T} = a_1 \cdot \bar{v}_i + a_2 \bar{v}_i^2 + a_3 \bar{v}_i^3 + \ldots \qquad (32)$$

care se va aplica la calculul valorii efective a lui $\bar{v}_{\Delta T}$ pe fiecare interval $\Delta T_{j,j+1}$.

Succesiunea calculului, pentru stabilirea vitezei de încălzire maxime admisibile a corpului utilajului este următoarea:

a. Se împarte intervalul dintre temperatura finală și temperatura inițială a utilajului într-un număr de incremente $\Delta T_{j,j+1} \leqslant 50$ grd;

b. Pe fiecare interval $\Delta T_{j,j+1}$ se calculează:

— viteza de încălzire medie a corpului utilajului, $\bar{v}_i$, și timpul de încălzire corespunzător, t_i;

— diferența de temperatură maximă admisibilă dintre flanșă și șuruburi $(\Delta T_{fs})_a$ și apoi viteza de variație a diferenței de temperatură admisibilă, $(\bar{v}_{\Delta T})_a$;

c. Se calculează viteza efectivă $\bar{v}_{\Delta T}$ ca funcție de $\bar{v}_i$ (și de condițiile de izolare termică a îmbinării cu flanșe);

d. Se compară $\bar{v}_{\Delta T}$ efectiv, cu $(\bar{v}_{\Delta T})_a$. Dacă $\bar{v}_{\Delta T} \leqslant (\bar{v}_{\Delta T})_a$ se consideră că v_i a corpului utilajului este corespunzătoare. Dacă $\bar{v}_{\Delta T} > (v_{\Delta T})_a$, se micșorează valoarea lui $\bar{v}_i$ și se reiau calculele, pînă ce $\bar{v}_{\Delta T} \leqslant (\bar{v}_{\Delta T})_a$.

În figura 6 este redată organigrama acestei succesiuni a calculelor.

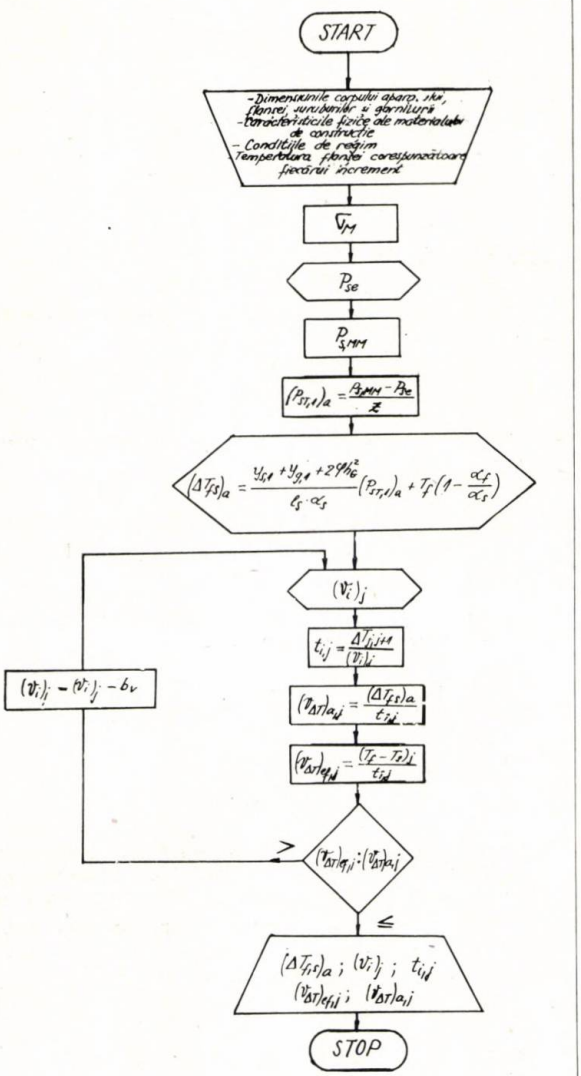


Fig. 6. Organigramă pentru calculul efectului termic în perioada regimului tranzitoriu.

Rezultă că uneori o viteză de încălzire admisibilă pentru corpul utilajului poate fi periculoasă pentru elementele îmbinării cu flanşe. Aici s-a analizat influenţa vitezei de încălzire asupra rezistenţei şuruburilor. Problema se pune în acelaşi mod şi pentru flanşe, care trebuie verificate la forţa $P^*_{s,tr}$.

În acest scop:

e. Se calculează $(\Delta T_{fs})_{ef} = \bar{v}_{\Delta T} \cdot t_i$, după care cu relaţia (17) se calculează $P^*_{s,tr}$.

f. Se calculează eforturile unitare σ_1, σ_2, σ_3 din flanşă pe baza metodei adoptate (Waters etc.).

g. Se compară eforturile unitare efective, cu eforturile unitare admisibile.

h. Dacă nu se asigură o solicitare corespunzătoare a flanşei, se micşorează viteza de încălzire şi se reia calculul.

Vitezele admisibile de încălzire şi de răcire reprezintă indicaţii necesare a căror cunoaştere se impune la punerea în funcţiune a utilajelor care lucrează la temperaturi înalte.

La *utilajele care funcţionează la temperaturi foarte coborîte*, se pun probleme similare în perioada de răcire. Viteza de răcire trebuie să fie inferioară vitezei de răcire admisibile, care se calculează fie cu relaţiile din tabelul 1, fie cu relaţia (9).

În mod similar se pune problema calculului solicitărilor termice şi mecanice în regim tranzitoriu al garniturilor lenticulare, al compensatoarelor lenticulare etc.

3. Aplicaţii

3.1. *Calculul timpilor de încălzire şi de răcire a unui corp cilindric*

Pentru a pune în evidenţă influenţa calităţii oţelului utilizat asupra timpilor de încălzire şi de răcire se calculează valorile acestora pentru un corp cilindric de înaltă presiune, (cu raza interioară $r_i = 0{,}6$ m şi $\beta = 1{,}5$, care funcţionează la presiune interioară $p_i = 20$ MN/m²) în două variante: *a)* din oţel carbon şi *b)* din oţel aliat. Calculele se vor face atît cu relaţia (9), cît şi cu relaţiile din tabelul 1.

a. În cazul în care corpul cilindric se construieşte din oţel carbon, acesta poate fi utilizat, în condiţiile problemei, la cel mult $T = 450$°C. Peste această temperatură, solicitarea la presiunea interioară $p_i = 20 \dfrac{\text{MN}}{\text{m}^2}$ determină $\sigma_{ech} > \sigma_a^{(T)} = 75 \dfrac{\text{MN}}{\text{m}^2}$. Timpul de încălzire sub presiune de la 20 la 450°C, astfel ca pe parcursul procesului tranzitoriu $\sigma_{ech} < \sigma_a^{(T)}$, este de aproape 8 ore (tabelul 4). Dacă încălzirea are loc

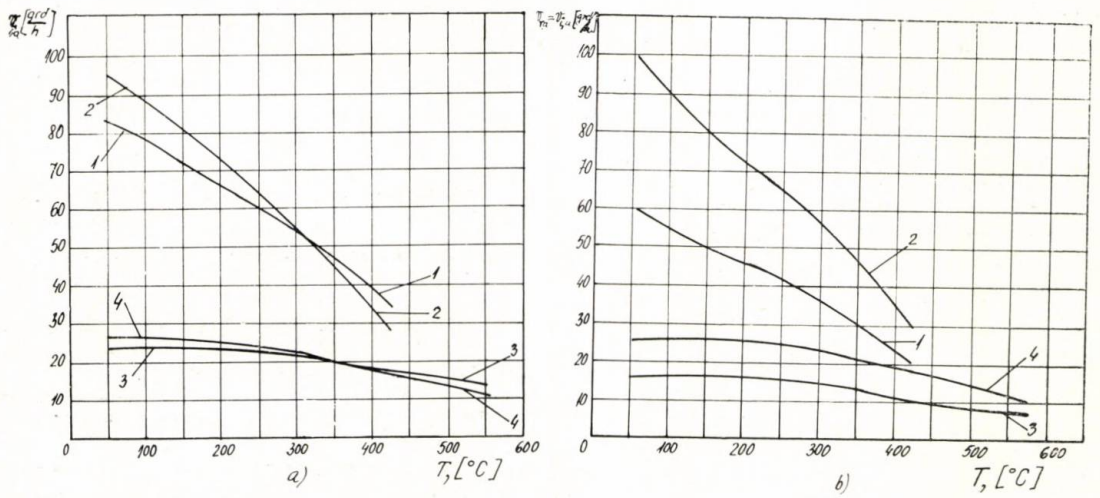


Fig. 7 *a.* Variaţia vitezei de încălzire sub presiune cu temperatura (în cazul din tabelul 4) pentru oţel carbon (1, 2) şi pentru oţel aliat (3, 4):

1 şi *3* — calculate cu relaţia (9); *2* şi *4* — calculate cu relaţia din tabelul 1 la $r = r_i$; *b* — Variaţia vitezei de răcire (şi de încălzire) fără presiune interioară (în cazul din tabelele 4—5) pentru oţel carbon (*1* şi *2*) şi pentru oţel aliat (*3* şi *4*); *1* şi *3* calculate cu relaţia (9); *2* şi *4* calculate cu relaţiile din tabelul 1 la $r = r_i$.

fără ca aparatul să fie pus sub presiune, atunci timpul de încălzire este mai mare, de circa 12 ore. Rezultă ca mai avantajoasă, din punctul de vedere al utilizării timpului, încălzirea sub presiune.

Răcirea sub presiune de la 450 la 20°C se face într-un timp de aproape trei ori mai mare decît încălzirea de la 20 la 450°C (tabelul 4). Timpul de răcire fără presiune este egal cu timpul de încălzire fără presiune. Timpul de răcire fără presiune este de circa două ori mai mic decît timpul de răcire sub presiune.

În concluzie, pentru ca suma timpilor corespunzători celor două perioade de funcţionare tranzitorie (încălzire + răcire) să fie minimă, este necesar ca: *încălzirea să aibă loc sub presiune, iar răcirea să se facă fără presiune interioară în aparat.*

b. În cazul în care corpul cilindric se construieşte din oţel aliat, acesta va putea fi utilizat, în condiţiile problemei, pînă la 600°C, cînd $\sigma_a^T = 75\ MN\ m^2$. Timpul de încălzire a corpului construit din oţel aliat (tabelul 5) este de două ori mai mare decît timpul necesar pentru încălzirea corpului construit din oţel carbon, în aceleaşi condiţii (20—450°C).

Încălzirea sub presiune pînă la 600°C a corpului cilindric din oţel aliat durează aproximativ 31 ore, pe cînd încălzirea fără presiune şi răcirea fără presiune (tabelul 5) durează aproximativ 45 ore.

Timpul de răcire sub presiune a corpului din oţel aliat, de la 600 la 20°C (tabelul 5) este de peste trei ori mai mare decît timpul de încălzire de la 20 la 600°C.

Variaţia vitezei de încălzire admisibilă, cu temperatura, pentru cele două cazuri analizate, este redată în figura 7.

Datorită valorilor mari ale timpilor corespunzători perioadelor tranzitorii şi în cazul corpurilor din oţel aliat, este avantajos să se facă încălzirea sub presiune, iar răcirea fără presiune interioară.

3.2. *Calculul efectului provocat de diferenţa dintre temperatura flanşei şi temperatura şuruburilor*

Se consideră o flanşe plată, sudată de un recipient cilindric (fig. 8), cu următoarele dimensiuni: $D_i = 1000$ mm; $D_e = 1110$ mm; $D_b = 1025$ mm; $D_g = 1170$ mm; $h = 66$ mm, care urmează să funcţioneze la $p_i = 1{,}6$ MN/m² şi $T = 400$°C. Strîngerea flanşei se face cu $z = 28$ şuruburi M39 din OLC, cu $\sigma_c^{(400)} = 140$ MN/m²; $\alpha_f = \alpha_s$, $E_s^{400} = 1{,}74 \times 10^5$ MN/m², $A_{s\,\min} = \dfrac{\pi d_1^2}{4} = \dfrac{\pi}{4}(3{,}467 \times 10^{-2})^2 = 9{,}42 \times 10^{-4}$ m². Garnitura de etanşare se caracterizează prin: $E_g^T = 3000$ MN/m²; $h_g = 2$ mm $A_g = \dfrac{\pi}{4}(D_e^2 - D_b^2) = 0{,}145$ m² $= 1{,}45 \times 10^5$ mm². Materialul virolei cilindrice sudată de flanşă are $\sigma_c^{400} = 140$ MN/m²; $\mu^{(400)} = 0{,}335$; $E^{400} = 1{,}74 \times 10^5$ MN/m² încît

$$\varphi_0 \sigma_a = 0{,}8 \times 93 = 74{,}5 \text{ MN/m}^2.$$

Calculele se fac în ordinea indicată pe schema logică din figura 6.

A. Varianta I

1) $\sigma_M = 0{,}8\ \sigma_c^{(400)} = 112$ MN/m²

2) $P_{1e} = \dfrac{\pi}{4} D_g^2 \cdot p_c = \dfrac{\pi}{4}(1{,}067)^2 \times 1{,}6 = 1{,}42$ MN

$$P_{2e} = 2\pi b\, D_g\, mp_c = 2 \times \pi \times 0{,}016 \times 1{,}067 \times 2{,}75 \times 1{,}6 = 0{,}486 \text{ MN}$$

în care: $p_c = 1{,}6\ MN/m^2$; $m = 2{,}75$; $D_g = \dfrac{D_e + D_b}{2} = 1\,067$mm; $b_0 = \dfrac{D_e - D_b}{2} = 42{,}5$ mm; $b = \dfrac{3}{8} b_0 = 16$ mm

$P_{se} = (P_1 + P_2)_e = 1{,}906$ MN

3) $P_{s,\,MM} = z \cdot \sigma_M \cdot A_{S,\,\min} = z \cdot \sigma_M \cdot \dfrac{\pi d_1^2}{4} = 2{,}9$ MN

4) $(P_{sT,\,1})_a = \dfrac{P_{s,\,MM} - P_{se}}{z} = \dfrac{2{,}9 - 1{,}906}{28} = 3{,}55 \times 10^{-2}$ MN

5) $(\Delta T_{fs})_a$ se calculează pe intervale de temperatură (tabelul 6). Pentru $T = 400$°C, de exemplu:

$$(\Delta T_{fs})_a = \frac{y_{s,1} + y_{g,1} + 2\varphi_G^2}{\alpha_s l_s}(P_{st,1})_a + T_f\left(1 - \frac{\alpha_f}{\alpha_s}\right) = \frac{8{,}35 \times 10^{-4} + 1{,}64 \times 10^{-7} + 2 \times 0{,}545 \times (0{,}0515)^2}{14{,}08 \times 10^{-6} \times 0{,}134} \times 3{,}55 \times 10^{-2} = 20{,}5 \text{ [grd]}$$

în care $l_s = 2 \times 66 + 2 = 134$ mm; $h_G = \dfrac{D_s - D_g}{2} = 51{,}5$ mm

$$y_{s,1} = \frac{l_s}{E_s A_s} = 8{,}35 \times 10^{-4}\left[\frac{\text{m}}{\text{MN}}\right]$$

$$y_{g,1} = \frac{y_g}{z} = \frac{hg}{z \cdot A_g \cdot E_g} = 1{,}641 \times 10^{-7}\left[\frac{\text{m}}{\text{MN}}\right]$$

Rotaţia talerului flanşei [6]:

$$\varphi = \frac{2k^3 \cdot R_b}{\pi \cdot s \cdot E} = \frac{2 \cdot (16{,}1)^3 \cdot 0{,}512}{\pi \cdot 0{,}012 \times 1{,}74 \times 10^5} = 0{,}545$$

în care:

$$s = \frac{p_i \cdot D_i}{2 \cdot \varphi_0 \cdot \sigma_a - p_i} + \sum C = \frac{1{,}6 \times 1}{2 \times 0{,}8 \times 93 - 1{,}6} + \varepsilon\ C = 12 \times 10^{-3} \text{ m} = 12 \text{ mm}$$

$$R_b = \frac{D_b}{2} = 0{,}512 \text{ m}; \quad k = \frac{\sqrt[4]{3(1-\mu^2)}}{\sqrt{R_b}} = 16{,}1\ [\text{m}^{-1}].$$

6. Viteza de încălzire admisibilă şi timpul de încălzire a corpului recipientului, sudat de flanşă, se calculează cu relaţiile (9) şi (10) pe intervale de temperatură între 20 şi 400 °C, conform tabelului 6. În relaţia (9), $\beta = \dfrac{D_i + 2s}{D_i} = 1{,}024$. Calculul se face pentru cazul în care încălzirea se face sub presiune.

În tabelul 6 se calculează în continuare $(v_{\Delta T})_a$ şi $(v_{\Delta T})_{ef}$. Deoarece $(v_{\Delta T})_{ef} > (v_{\Delta T})_a$ pe intervalul 300—400°C, se recurge la:

— micşorarea lui v_i, pe intervalul 300—350°C, cu $b_v = 400$ grd/h, încît rezultă în final $(v_{\Delta T})_{ef} = 8{,}51 \times 10^3 \left[\dfrac{\text{grd}}{\text{h}}\right] < (v_{\Delta T})_a$;

— micşorarea lui v_i, pe intervalul 350—400°C, la $v_i = 10^4$ grd/h, încît $t_i = 5 \times 10^{-3}$ h şi $(v_{\Delta T})_{ef} = 6{,}8 \times 10^{-3}$ [h] $< (v_{\Delta T})_a$.

B. Varianta II

Se admite atingerea limitei de curgere a şuruburilor în perioada solicitării maxime:

1) $\sigma_M = \sigma_c^{(400)} = 140$ MN/m²

2) $P_{se} = 1{,}906$ MN

3) $P_{s,MM} = z \cdot \sigma_M \cdot A_{s,\min} = 3{,}63$ MN

4) $(P_{st,1})_a = \dfrac{P_{s,MM} - P_{se}}{z} = 6{,}15 \times 10^{-2}$ MN

5) $(\Delta T_{fs})_a = \dfrac{y_{s,1} + y_{g,1} + 2\varphi h_G^2}{\alpha_s l_s}(P_{s1,t})_a + T_f\left(1 - \dfrac{\alpha_f}{\alpha_s}\right) = 36{,}2$ [grd]

Calculele se efectuează tabelat, ca la varianta anterioară. Rezultatele sînt redate în tabelul 7. În toate cazurile analizate, $(v_{\Delta T})_a > (v_{\Delta T})_{ef}$.

Tabelul 4

Datele problmei:
$r_i = 0{,}6$ m
$\beta = 1{,}5$
$p_i = 20\ MN/m^2$
Material de construcție: oțel carbon

Încălzire sub presiune

$$v_{i,a} = \frac{2a^T}{E^T \alpha^T} \cdot \frac{\sigma_a + p_i \frac{\beta^2+1}{\beta^2-1}}{r_i^2\left[\beta^2 \ln \beta - \frac{\beta^2-1}{2}\right]}$$

Relațiile din tabelul 1

$$(v_{i\,a})_{r=r_i} = -\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{A}{B} + \sqrt{\left(\frac{\sigma_a}{B}\right)^2 - \left(\frac{A}{2B}\right)^2}$$

$$(v_{i,a})_{r=r_e} = -\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{A'}{B'} + \sqrt{\left(\frac{\sigma_a}{B'}\right)^2 - \left(\frac{A'}{2B}\right)^2}$$

Încălzire și răcire fără presiune

$$v_{i\,a} = \frac{2a^T}{E^T \alpha^T} \cdot \frac{\sigma_a^T}{r_i^2\left(\beta^2 \ln \beta - \frac{\beta^2-1}{2}\right)}$$

Relațiile din tabelul 1

$$(v_{i,a})_{r=r_i} = +\sqrt{\left(\frac{\sigma_a}{B}\right)^2}$$

$$(v_{i,a})_{r=r_e} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_a}{B'}\right)^2}$$

Răcire sub presiune

$$v_{r,a} = \frac{2a^T}{E^T \alpha^T} \cdot \frac{\sigma_a - p_i \frac{\beta^2+1}{\beta^2-1}}{r_i^2\left[\beta^2 \ln \beta - \frac{\beta^2-1}{2}\right]}$$

Relațiile din tabelul 1

$$(v_{r,a})_{r=r_i} = \frac{-\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{A}{B} - \sqrt{\left(\frac{\sigma_a}{B}\right)^2 - \left(\frac{A}{2B}\right)^2}$$

$$(v_{r,a})_{r=r_e} = -\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{A'}{B'} - \sqrt{\left(\frac{\sigma_a}{B'}\right)^2 - \left(\frac{A'}{2}\right)^2}$$

Δ^T °C	E^T MN/m²	α^T grd^{-1}	a^T m²/h	μ^T	σ_a^T MN/m²	$V_{i,a}$ grd/h	$t_r = \frac{\Delta T}{v_i}$ h	Φ	B	$(v_i)_{r=r_i}$ grd/h	$t_{i,i}$ h	Φ	B'	$(v_i)_{r=r_e}$ grd/h	$t_{i\,e}$ h	v_i grd/h	t_r h	$(v_i)_{r=r_i}$ grd/h	$t_{i,i}$ h	$(v_i)_{r=r_e}$ grd/h	$t_{i,e}$ h	Δ^T °C	v_i grd/h	t_r h	Φ	B	$(v_r)_{r=r_i}$ grd/h	$t_{r,i}$ h	Φ	B'	$(v_r)_{r=r_e}$ grd/h	$t_{r,e}$ h
20—100	2×10^5	$11{,}54\times10^{-6}$	0,049	0,282	133	83	0,965	65,5	—2,44	85,2	0,940	65,5	0,975	104,9	0,765	59,5	1,34	54,5	1,34	140	0,571	100—20	35,7	2,24	65,5	—2,44	—40,8	1,97	65,5	0,975	—154,1	0,52
100—150	$1{,}94\times10^5$	$12{,}16\times10^{-6}$	0,046	0,295	129,5	74	0,675	72,5	—2,79	64,8	0,775	72,5	1,08	96,8	0,518	52	0,96	46,5	1,76	120	0,416	150—100	30,8	1,62	72,5	—2,79	—36	1,39	72,5	1,08	—141,2	1,355
150—200	$1{,}9\times10^5$	$12{,}56\times10^{-6}$	0,044	0,299	127	68,5	0,73	77	—2,86	62,1	0,805	77	1,145	90	0,550	48,5	1,03	44,3	1,80	111	0,45	200—150	28,2	1,77	77	—2,86	—24,5	2,04	77	1,145	—132	0,379
200—250	$1{,}86\times10^5$	$12{,}88\times10^{-6}$	0,041	0,302	123	62,2	0,805	84	—3,12	55,6	0,90	84	1,25	78,3	0,640	43,4	1,155	39,4	2,03	98	0,51	250—200	24,6	2,03	84	—3,12	—21	2,38	84	1,25	—116,7	0,429
250—300	$1{,}82\times10^5$	$13{,}19\times10^{-6}$	0,038	0,306	118	56,2	0,89	90,8	—3,37	49,6	1,02	90,8	1,345	69,6	0,720	39	1,28	35	2,27	87,5	0,57	300—250	21,4	2,34	90,8	—3,37	—17,6	2,84	90,8	1,345	—104,4	0,680
300—350	$1{,}78\times10^5$	$13{,}50\times10^{-6}$	0,036	0,315	106	49	1,02	98	—3,64	42,65	1,17	98	1,46	58,39	0,860	32,6	1,53	29,2	2,74	72,5	0,69	350—300	16,3	3,07	98	—3,64	—12,95	3,86	98	1,46	—91,21	0,550
350—400	$1{,}74\times10^5$	$13{,}80\times10^{-6}$	0,033	0,325	93	41,2	1,22	108	—4,02	34,4	1,45	108	1,6	42	1,190	26,3	1,9	23,3	3,42	58	0,86	400—350	11,3	4,43	108	—4,02	—7,6	6,58	108	1,6	—72	0,695
400—450	$1{,}69\times10^5$	$14{,}08\times10^{-6}$	0,031	0,335	75	34,5	1,45	115	—4,28	28,5	1,76	115	1,71	27,5	1,820	20,2	2,46	17,5	4,56	44	1,14	450—400	5,9	8,5	115	—4,28	—3,3	15,1	115	1,71	—55,7	0,900
Timpul total de încălzire de la 20° la 450°C $t_{i,t}$ [h]							7,655				8,820				7,063		11,655		20,12		5,207	Timpul total de răcire $t_{r,t}$ [h]		26				36,16				4,308

Tabelul 5

Datele problemei:

$ri = 0{,}6$ m
$\beta = 1{,}5$
$pi = 20$ MN/m²

Materialul de construcție: oțel înalt aliat anticorosiv și refractar

							Încălzire sub presiune									Încălzire și răcire fără presiune					Răcire sub presiune								
							$\sigma_a + p_i \cdot \frac{\beta^2+1}{\beta^2-1}$									σ_a^T					$v_r = \frac{2a^T}{E^T\alpha^T} \cdot \frac{\sigma_a - p_i\frac{\beta^2+1}{\beta^2-1}}{r_i^2\left[\beta^2\ln\beta - \frac{\beta^2-1}{2}\right]}$								
							$r_i^2\left[\beta^2\ln\beta - \frac{\beta^2-1}{2}\right]$									$r_i^2\left(\beta^2\ln\beta - \frac{\beta^2-1}{2}\right)$												
							$v_t = \frac{2a^T}{E^T\alpha^T}$									$v_t = \frac{2a^T}{E^T\alpha^T}$												
							Relațiile din tabelul 1									Relațiile din tabelul 1					Relațiile din tabelul 1								
							$(v_i)_{r=r_i} = -\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{A}{B} + \sqrt{\left(\frac{\sigma_a}{B}\right)^2 - \left(\frac{A}{2B}\right)^2}$					$(v_i)_{r=r_e} = -\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{A'}{B'} + \sqrt{\left(\frac{\sigma_a}{B}\right)^2 - \left(\frac{A'}{2B'}\right)^2}$					$(v_i)_{r=r_i} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_a}{B}\right)^2}$				$(v_i)_{r=r_e} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_a}{B'}\right)^2}$				$(v_r)_{r=r_i} = -\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{A}{B} \sqrt{\left(\frac{\sigma_a}{B}\right)^2 - \left(\frac{A}{2B}\right)^2}$				$(v_r)_{r=r_e} = -\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{A'}{B'} - \sqrt{\left(\frac{\sigma_a}{B'}\right)^2 - \left(\frac{A'}{2B'}\right)^2}$			
ΔT °C	E^T MN/m²	α^T grd^{-1}	a^T m²/h	μ^T	σ_a^T MN/m²		v_i grd/h	$t = \frac{\Delta T}{v_i}$ h	Φ	B	$(v_i)_{r=r_i}$ grd/h	$t_{i,i}$ h	Φ	B'	$(v_i)_{r=r_e}$ grd/h	$t_{i,e}$ h	v_i grd/h	t_i h	$(v_i)_{r=r_i}$ grd/h	$t_{i,i}$ h	$(v_i)_{r=r_e}$ grd/h	$t_{i,e}$ h	ΔT °C	v_r grd/h	t_r h	Φ	B	$(v_r)_{r=r_i}$ grd/h	$t_{r,i}$ h	Φ	B'	$(v_r)_{r=r_e}$ grd/h	$t_{r,e}$ h
20—100	$1{,}97\times10^5$	$16{,}6\times10^{-6}$	0,0210	0,29	122		23	3,48	219	−8,15	21,24	3,76	219	3,25	29,4	2,68	16,1	4,96	15	5,32	37,5	2,13	600—550	9,1	8,8	219	−8,15	−7,99	10,5	219	3,25	−44,4	1,825
100—150	$1{,}91\times10^5$	$15{,}975\times10^{-6}$	0,01948	0,292	122		23	2,17	221	−8,21	20,95	2,39	221	3,28	29,19	1,71	16	3,13	14,9	3,39	37	1,35	550—500	9,1	5,5	221	−8,21	−7,85	6,35	221	3,28	−43,81	1,145
150—200	$1{,}865\times10^5$	$16{,}25\times10^{-6}$	0,0194	0,295	122		23	2,17	222	−8,25	20,81	2,4	222	3,3	29,1	1,72	16,1	3,11	14,8	3,38	36,9	1,36	500—450	9,1	5,5	222	−8,25	−7,79	6,41	222	3,3	−43,7	1,15
200—250	$1{,}836\times10^5$	$16{,}85\times10^{-6}$	0,0193	0,298	122		22,5	2,23	228	−8,5	20,16	2,49	228	3,4	28,5	1,75	15,7	3,19	14,35	3,5	35,8	1,4	450—400	8,85	5,62	228	−8,5	−7,46	6,8	228	3,4	−42,7	1,175
250—300	$1{,}805\times10^5$	$17{,}7\times10^{-6}$	0,0192	0,299	122		21,7	2,31	237	−8,8	19,52	2,56	237	3,5	26,65	1,87	15	3,33	13,85	3,61	34,9	1,44	400—350	8,6	5,81	237	−8,8	−7,28	6,9	237	3,5	−40,35	1,245
300—350	$1{,}785\times10^5$	$18{,}4\times10^{-6}$	0,0190	0,303	119		20,5	2,44	248	−9,25	18,22	2,74	248	3,68	25,48	1,97	14,2	3,53	12,9	3,88	32,3	1,55	350—300	7,87	6,35	248	−9,25	−6,58	7,64	248	3,68	−38,52	1,295
350—400	$1{,}77\times10^5$	$19{,}3\times10^{-6}$	0,0188	0,307	111		18,9	2,65	263	−9,8	16,3	3,06	263	3,93	21,89	2,3	12,8	3,9	11,3	4,41	28,2	1,78	300—250	6,71	7,42	263	−9,8	−5,3	9,44	263	3,93	−34,11	1,46
400—450	$1{,}75\times10^5$	$19{,}95\times10^{-6}$	0,01875	0,314	105		17,6	2,84	271	−10,05	15,3	3,26	271	4,02	19,9	2,51	11,6	4,3	10,4	4,8	26,1	1,91	250—200	5,79	8,7	271	−10,05	−4,6	10,9	271	4,02	−31,9	1,57
450—500	$1{,}72\times10^5$	$20{,}5\times10^{-6}$	0,0187	0,32	97		16,3	3,06	278	−10,35	14,15	3,55	278	4,13	17,48	2,86	10,59	4,75	9,4	5,31	23,5	2,13	200—150	4,8	10,4	278	−10,35	−3,65	13,7	278	4,13	−29,12	1,72
500—550	$1{,}67\times10^5$	$21{,}0\times10^{-6}$	0,0182	0,329	88		15,05	3,31	286	−10,61	13,63	3,67	286	4,25	15,65	3,2	9,4	5,3	9,1	5,5	20,7	2,41	150—100	3,75	13,3	286	−10,61	−3,47	14,4	286	4,25	−26,12	1,91
550—600	$1{,}625\times10^5$	$21{,}5\times10^{-6}$	0,0177	0,33	75		14,2	3,32	293	−11	12,4	4,05	293	4,05	11,59	4,33	8,35	6	8	6,25	17,3	2,9	100—20	2,44	20,5	295	−11	−2,6	19,25	295	4,35	−22,61	2,21
Timpul total de încălzire de la 20° la 600°C $t_{i,\,t}$ [h]								31,18				33,93				26,9		45,5		49,32		20,36	Timpul total de răcire $t_{r,\,t}$ [h]		97,9				112,25				16,695

Tabelul 6

ΔT °C	$v_{i,a}$ grd/h	t_i h	$(\Delta T_{fs})_a$ grd	$(v_{\Delta T})_a$ grd/h	$(T_f - T_s)_{ef}$ grd	$(v_{\Delta T})_{ef}$ grd/h	Observaţii
20—100	$3,24 \times 10^4$	$2,47 \times 10^{-3}$	22,5	$9,12 \times 10^3$			
100—150	$2,88 \times 10^4$	$1,73 \times 10^{-3}$	21,2	$12,15 \times 10^3$			
150—200	$2,74 \times 10^4$	$1,825 \times 10^{-3}$	22,2	$12,1 \times 10^3$			
200—250	$2,56 \times 10^4$	$1,95 \times 10^{-3}$	21,7	$11,1 \times 10^3$	10	$5,11 \times 10^3$	$(v_{\Delta T})_{ef} < (v_{\Delta T})_a$
250—300	$2,25 \times 10^4$	$2,22 \times 10^{-3}$	21,3	$9,65 \times 10^3$	13	$5,88 \times 10^3$	$(v_{\Delta T})_{ef} < (v_{\Delta T})_a$
300—350	$1,98 \times 10^4$	$2,53 \times 10^{-3}$	21,7	$8,6 \times 10^3$	22	$8,7 \times 10^3$	$(v_{\Delta T})_{ef} > (v_{\Delta T})_a$
350—400	$1,68 \times 10^4$	$2,97 \times 10^{-3}$	20,5	$6,91 \times 10^3$	34	$11,43 \times 10^3$	$(v_{\Delta T})_{ef} > (v_{\Delta T})^n$

Tabelul 7

ΔT °C	$v_{i,a}$ grd/h	t_i h	$(\Delta T_{fs})_a$ grd	$(v_{\Delta T})_a$ grd/h	$(T_f - T_s)_{ef}$ grd	$(v_{\Delta T})_{ef}$ grd/h	Observaţii
20—100	$3,24 \times 10^4$	$2,47 \times 10^{-3}$	38,8	$15,7 \times 10^3$			
100—150	$2,88 \times 10^4$	$1,73 \times 10^{-3}$	36,7	$21,3 \times 10^3$			
150—200	$2,74 \times 10^4$	$1,825 \times 10^{-3}$	37,4	$20,5 \times 10^3$			
200—250	$2,56 \times 10^4$	$1,95 \times 10^{-3}$	37,2	$19,1 \times 10^3$	10	$5,11 \times 10^3$	$(v_{\Delta T})_{ef} < (v_{\Delta T})_a$
250—300	$2,25 \times 10^4$	$2,22 \times 10^{-3}$	37	$16,7 \times 10^3$	13	$5,88 \times 10^3$	$(v_{\Delta T})_{ef} < (v_{\Delta T})_a$
300—350	$1,98 \times 10^4$	$2,53 \times 10^{-3}$	37,5	$14,8 \times 10^3$	22	$8,7 \times 10^3$	$(v_{\Delta T})_{ef} < (v_{\Delta T})_a$
350—400	$1,68 \times 10^4$	$2,97 \times 10^{-3}$	36,2	$12,2 \times 10^3$	34	$11,43 \times 10^3$	$(v_{\Delta T})_{ef} < (v_{\Delta T})_a$

Rezultă că alegerea necorespunzătoare a vitezei de încălzire a recipientului influenţează viteza de variaţie a diferenţei de temperatură $(\Delta T_{fs})_{ef}$ şi poate determina distrugerea şuruburilor în perioada de punere în funcţiune a recipientului. În alte situaţii, ca urmare a atingerii limitei de curgere, şuruburile se deformează plastic (se ecruisează) ceea ce micşorează rezistenţa lor la fluaj şi la coroziune. Această constatare este importantă pentru şuruburile care funcţionează în atmosferă corosivă.

4. Concluzii

Se constată că în mod obişnuit timpul maxim de încălzire şi răcire corespunde suprafeţei interioare a corpului, unde eforturile unitare determinate de temperatură sînt maxime (tabelele 4 şi 5).

— Timpii de încălzire şi de răcire calculaţi cu relaţia (9) dau valori apropiate de timpii corespunzători calculaţi cu relaţiile din tabelul 1, pentru suprafaţa interioară a corpului cilindric.

— În cazul aparatelor construite din materiaale casante (fontă sau altele) care urmează să funcţioneze la temperatură înaltă, calculul duratei regimului tranzitoriu se recomandă să se facă cu relaţiile din tabelul 1, care dau valori acoperitoare. În cazul aparatelor din materiale tenace (oţel etc.), calculul timpilor de încălzire şi de răcire se poate face şi cu relaţia (9).

— Viteza admisibilă de încălzire şi respectiv de răcire a oţelului carbon scade cu temperatura mai repede decît viteza de încălzire şi de răcire a oţelului aliat (fig. 7).

— Pentru ca durata regimurilor tranzitorii (încălzire pînă la temperatura de regim plus răcire pînă la temperatura mediului ambiant) să fie minimă, se recomandă ca încălzirea să se facă sub presiune interioară, iar răcirea să aibă loc fără presiune interioară. Durata maximă a celor două regimuri tranzitorii, însumate, se obţine dacă se face încălzirea fără presiune şi răcirea cu presiune interioară.

— Duratele necesare ale regimurilor tranzitorii sînt cu mult mai mari la utilizarea oţelurilor aliate decît la oţelurile carbon. Aceasta dovedeşte marea influenţă a caracteristicilor fizice ale oţelurilor asupra duratei regimului tranzitoriu [vezi relaţia (9) şi tabelul 1].

— Grosimea peretelui corpului, exprimată prin β, are o mare influenţă asupra vitezei de încălzire şi răcire şi, în consecinţă, şi asupra timpilor corespunzători (fig. 9).Timpul de încălzire creşte cu mărirea lui β.

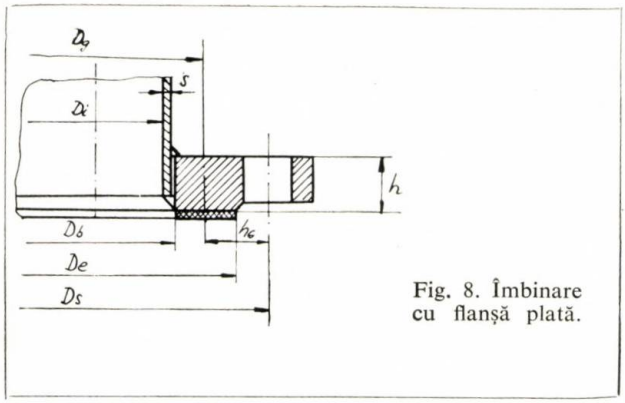


Fig. 8. Îmbinare cu flanşă plată.

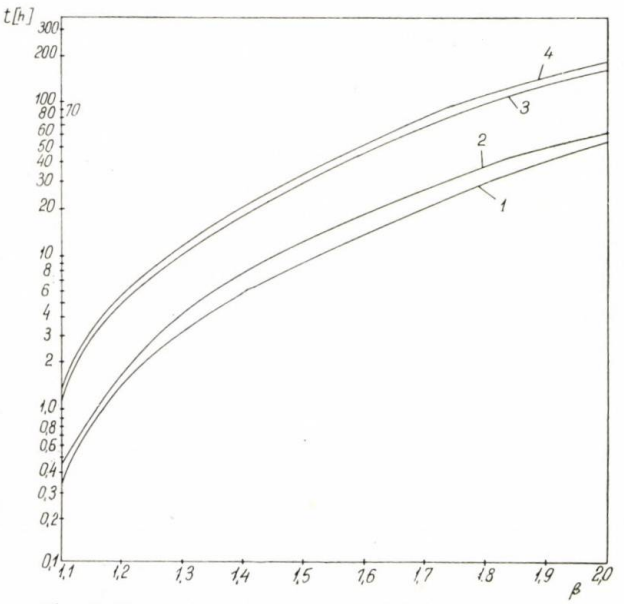


Fig. 9. Dependenţa de β a timpului de încălzire pînă la T = 500°C, fără presiune interioară, a corpurilor cilindrice din oţel carbon (1 şi 2) şi din oţel aliat (3 şi 4):

1 şi *3* calculate cu relaţia (9), 2 şi 4 calculate cu relaţiile din tabelul 1 la $r = r_i$.

Notaţii

A_g — aria suprafeţei garniturii
A_s — aria secţiunii şurubului
$A_{s,min}$ — valoarea minimă a lui A_s
D_g — diametrul cercului pe care acţionează reacţiunea garniturii
E^T — modulul de elasticitate la temperatura T
E_g — modulul de elasticitate al garniturii
E_s — modulul de elasticitate al şurubului
P_1 — forţa de desfacere
P_2 — forţa de etanşare
$P_{1,e}$ — forţa de desfacere în exploatare
$P_{2,e}$ — forţa de etanşare în exploatare
$P_{s,e}$ — forţa care solicită şurubul în exploatare
$P^*_{s,e}$ — forţa care solicită şurubul în regim staţionar de exploatare la temperatură superioară temperaturii de montaj ($T > T_0$)
$P_{S,MM}$ — încărcarea maximum maximorum admisă pentru şuruburi
P_{s0} — forţa care solicită şurubul la montaj (prestrîngere)
P_{sp} — forţa din şuruburi în timpul probei hidraulice
P_{sT} — forţa suplimentară în şuruburi, datorită acţiunii temperaturii
P^*_{sT} — valoarea lui P_{ST} în perioada de tranziţie
$P^*_{s,tr}$ — forţa din şuruburi în perioada de tranziţie (încălzire sau răcire) sub sarcină
$(P_{sT,1})_a$ — forţa suplimentară P_{sT}, admisibilă, într-un şurub
T — temperatură
T_f — temperatura flanşei
T_0 — temperatura la montaj
T_s — temperatura şurubului
ΔT — diferenţă de temperatură
$\Delta T_{j,j+1} = T_{j+1} - T_j$
$\Delta T_{f,s}$ — diferenţa de temperatură dintre flanşă şi şurub
$(\Delta T_{f,s})_a$ — diferenţa de temperatură admisibilă dintre flanşă şi şurub
$a_T^{(T)}$ — difuzivitate termică
b — lăţimea de calcul al garniturii
h, h_D, h_G, h_g vezi figura 4
d_1 — diametrul minim al şurubului
k_m — coeficient de amortizare:

$$k_m = \frac{E^{(T)} \cdot \alpha^{(T)}}{2(1 - \mu^T)}$$

l_s — lungimea şurubului
m — coeficient de amplificare a presiunii de lucru
p_c — presiunea de calcul
p_i — presiunea internă
q_0 — presiunea de strivire a garniturii
r_i — raza interioară a cilindrului
s — grosimea reală a peretelui cilindrului
t — timp
t_i — timpul de încălzire
$t_{i,i}$ — timpul de încălzire corespunzător unui interval de temperatură ΔT_i
$t_{i,t}$ — timpul de încălzire total
v_i — viteză de încălzire
$v_{i,a}$ — viteză de încălzire admisibilă
$v_{i,j}$ — viteza de încălzire corespunzătoare intervalului de temperatură $\Delta T_{j,j+1}$
$v_{\Delta T}$ — viteza de variaţie a diferenţei de temperatură dintre şurub şi flanşă
$\bar{v}_{\Delta T}$ — valoarea medie a lui $v_{\Delta T}$
$(\bar{v}_{\Delta T})_a$ — valoarea admisibilă a lui $\bar{v}_{\Delta T}$
y_g — elasticitatea garniturii
y_s — elasticitatea şuruburilor
z — numărul de şuruburi
Φ — coeficient dependent de caracteristicile fizice ale materialului (relaţia 6)
Φ_f — coeficient de formă
$\Phi_{f,i}$ — valoarea lui Φ_f la suprafaţa interioară
$\Phi_{f,e}$ — valoarea lui Φ_f la suprafaţa exterioară
$\alpha^{(T)}$ — coeficient de dilatare termică
α_f — coeficient de dilatare termică al flanşei
α_s — coeficient de dilatare termică al şuruburilor
$\beta = \frac{r_e}{r_i}$
γ — coeficient (relaţia 15)
δ — grosimea teoretică a peretelui cilindrului
λ — conductivitate termică
$\mu^{(T)}$ — coeficientul lui Poisson.
σ_1, σ_2, σ_3 — eforturi unitare normale, principale
σ_a — efort unitar admisibil
σ_c — limita de curgere
σ_{ech} — efort unitar echivalent
σ_r, σ_t, σ_z — efortul unitar radial, tangenţial şi respectiv axial
σ_M — efort unitar echivalent maximum maximorum.
φ — rotaţia talerului flanşei în jurul lui D_g
φ_0 — coeficient de rezistenţă al cordonului de sudură

Bibliografie

1. Florea, Gh. şi Ilişiu, D., Montarea utilajelor tehnologice industriale, Ed. tehnică, 1964.
2. Pich, R., VGB, nr. 87, 1963, p. 373 şi nr. 88, 1964, p. 53.
3. Jinescu, V. V. şi Păunescu, M., Rev. chim., **25**, nr. 3, 1974, p. 217.
4. Ulrich, F., Brennst.-Wärme-Kraft, **18**, nr. 1, 1966, p. 8.
5. Grass, G., VGB, nr. 56, 1958, p. 338.
6. Renert, M., Calculul şi construcţia utilajului chimic, **I**, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1971.
7. Domaşnev, A. D., Utilaje pentru industria chimică, Ed. tehnică, Bucureşti, 1962.
8. Karasev, L. L., Voprosî procinosti v himicescoe maşinostroenie, nr. 21, Moskva, Niihimaş, 1958, p. 9—20.

* * *

MIHAI V. POPA

Coroziunea metalelor și a aliajelor la temperaturi ridicate

D.C.620.193

The paper discusses the classification, forms and characteristics of metal and alloy corrosion at high temperatures and pressures, in aqueous and non aqueous media (organic solutions, melted metals and melted salts). Several examples concerning the resistance of metallic materials in such media and at high temperatures and pressures are given.

Exigențele privind rezistența materialelor de construcție a aparaturii tehnice din industria chimică sau petrolieră devin în prezent din ce în ce mai mari, aceasta datorită faptului că instalațiile industriale funcționează în marea lor majoritate la presiuni și temperaturi ridicate. Dintre numeroasele probleme care se pun la construcția acestor instalații pot fi enumerate coroziunea, rezistența materialelor, tehnica sudării și a construcției etc.

Din punctul de vedere al coroziunii, selecția unui material metalic pentru folosirea lui la temperaturi ridicate depinde, în primul rînd, de stabilitatea sa la tensiunile mecanice impuse în timpul lucrului și de rezistența sa la mediul coroziv. Pe baza studiilor de coroziune la temperaturi ridicate efectuate pînă în prezent, nu se poate indica un material metalic rezistent la mai multe medii corosive, fie ele medii apoase sau neapoase. O serie de aliaje care răspund parțial la această condiție sînt [1]:

— aliajele Fe—Cr(25% Cr sau 21% Cr + 4% Al), rezistente la oxidare la temperaturi ridicate, dar caracteristicile lor mecanice limitează utilizarea lor;

— aliaje Fe—Ni—Cr (45% Fe + 20—30% Ni + Si, Nb sau 17—20% Fe + 45% Ni + 20—25% Cr + 8—9% Mo + + Ti), folosite la conducte de vapori, garnituri, boilere sau tuburi supraîncălzite;

— aliaje Ni — Cr (80% Ni + 20% Cr, cu sau fără adiții de 3—4% Al și 0,8—3% Si), folosite la construcția de turbine sau furnale ce funcționează la temperaturi ridicate, în atmosfere ce nu conțin ioni S^{2-};

— aliaj Thermenol [1] (16,5% Al + 3,5% Mo + 79,94% Fe + 0,06% C + 0,2 — 0,4% Zr), folosit în gaze oxidante, cu o bună rezistență pînă la 1200°C;

— oțeluri de mare rezistență mecanică (N-80, P-105, P-110, C-75) folosite la tuburile de foraj în sondele de mare adîncime.

Importanța practică a studiului coroziunii la temperaturi ridicate

Dezvoltarea tehnicii în ultimii ani a implicat realizarea unor procese industriale la temperaturi ridicate, legate deci de cunoașterea fenomenelor de coroziune a materialelor metalice în astfel de condiții. Se poate da ca exemplu folosirea de metale sau de săruri topite la schimbătoarele de căldură din reactoarele nucleare, ceea ce include utilizarea de Na sau de aliaje de Na lichide și, mai recent, de Bi, Pb, Li drept agenți de transfer termic în centralele nucleare. Acești agenți de transfer termic oferă unele avantaje, ca: stabilitate la temperaturi ridicate, călduri specifice ridicate și presiuni de operare scăzute. Cu toate aceste avantaje, există unele probleme în ceea ce privește efectul corosiv pe care-l are metalul lichid asupra materialului instalației, deci rezultă necesitatea selecției materialelor celor mai rezistente în astfel de medii.

Studiile de coroziune la temperaturi ridicate au fost limitate, în parte, la încercările de rezistență la anumite medii a metalelor și aliajelor în condițiile de funcționare din instalațiile industriale. Aceste limitări s-au datorat dificultăților tehnice legate de construirea de aparatură de studiu pentru astfel de condiții. Pe de altă parte, lipsa de informații privind rezistența la coroziune la temperaturi ridicate a diverselor materiale metalice necesare construirii unor astfel de aparate, care să funcționeze în diverse medii corosive, a limitat studiile în acest domeniu sau le-a restrîns pentru anumite medii specifice. Cu toate dificultățile experimentale în ultimii ani a fost făcut un progres considerabil în ceea ce privește înțelegerea mecanismelor de coroziune la temperaturi ridicate. Întrucît mecanismele au fost elaborate tot pentru anumite condiții speciale, neexistînd o concordanță a lor, nu s-au putut trage concluzii generale asupra fenomenelor de coroziune în totalitatea lor. De aceea, se impune efectuarea de studii ce se vor dezvolta odată cu crearea tehnicii de investigare a proceselor de coroziune la temperaturi ridicate.

Extinderea cercetărilor în condiții de temperatură ridicată își găsesc importanța lor practică în dezvoltarea de noi materiale rezistente în medii corozive și în alegerea acelora care pot fi folosite în astfel de medii, în instalațiile industriale.

Clasificarea și formele coroziunii la temperaturi ridicate

Termenul de coroziune la temperatură ridicată este dat proceselor care au loc la temperaturi mai mari de 100°C. Aceste procese pot să implice reacții chimice sau electrochimice în sisteme metal—medii apoase sau metal—medii neapoase. În primul sistem pot fi cuprinse reacțiile care au loc între metale sau aliaje cu soluții de acizi, baze sau săruri, iar în al doilea sistem reacțiile în gaze, substanțe organice, metale sau săruri topite. Deci, clasificarea coroziunii metalelor și aliajelor la temperaturi ridicate cuprinde sistemele:

Metal—medii apoase.
Metal—medii neapoase.
Metal—soluții organice.
Metal—metal topit.
Metal—sare topită.
Metal—gaz.

Ultimul tip din această clasificare, și anume sistemul metal—gaz este cel mai comun în coroziunea la temperaturi ridicate și nu va fi tratat în cadrul acestei lucrări, fiind considerat ca un capitol aparte al coroziunii la temperaturi ridicate.

Formele de coroziune la temperaturi ridicate sînt aceleași ca la temperaturi joase, atacul fiind însă mult mai sever. Coroziunea poate fi continuă sau locală, sub formă de fisurare sub tensiune mecanică sau atac selectiv. Specific coroziunii la temperaturi ridicate este fisurarea prin hidrogen a aliajelor de înaltă rezistență mecanică, ce apare, în special, în industria extractivă de țiței și gaze.

O caracteristică a coroziunii la temperaturi ridicate este difuziunea sau transferul de masă al fazelor solide. Aceasta se manifestă ca un transport fizic dintr-o porţiune a sistemului în alta, care se produce cînd există o diferenţă compoziţională în aliaj sau un gradient de temperatură în sistem. Acest fenomen este întîlnit, în special, la coroziunea metalelor şi a aliajelor în metale sau în săruri topite.

Coroziunea la temperaturi ridicate în sistemul metal—medii apoase

Dintre încercările efectuate în studiile de coroziune la temperaturi ridicate, o mare parte s-au făcut în sistemul Me—H_2O. Aceasta s-a datorat faptului că o mare parte din aliajele folosite în astfel de medii sînt întrebuinţate la construcţia schimbătoarelor de căldură sau conductelor de răcire din reactoarele nucleare, a boilerelor. Este cunoscut faptul că diagramele Pourbaix delimitează domeniile proceselor de coroziune pentru sistemul metal—mediu apos. Utilitatea diagramelor Pourbaix este, însă, limitată, deoarece acestea au fost construite pentru o singură temperatură, 25°C. Întrucît multe procese importante se produc la temperaturi ridicate, ar fi necesare a avea aceste diagrame potenţial—*p*H pentru diferite echilibre care pot să existe în astfel de condiţii.

Recent, Townsend [2], Ashworth şi Boden [3] au publicat metode de calcul al diagramelor potenţial—*p*H pentru sistemul Fe—H_2O la temperaturi ridicate. Astfel, Townsend foloseşte principiul corespondenţei lui Criss şi Cobble [4, 5], care leagă entropiile ionice la temperatura camerei de cele la temperaturi ridicate. Pe de altă parte, Ashworth şi Boden folosesc tehnica bazată pe metodele termodinamicii ireversibile, a lui Bethune [6, 7], pentru calcularea coeficienţilor de temperatură a reacţiilor din entropiile ionice ale speciilor implicate. Rezultatele celor două tipuri de calcul corespund cantitativ.

Astfel, presupunînd că în sistemul Fe—H_2O substanţele solide sînt limitate la Fe, Fe_3O_4 şi Fe_2O_3, Pourbaix [8] consideră că, la 25°C, există echilibrele reprezentate prin următoarele reacţii:

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \quad (a)$$

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \quad (b)$$

$$3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 8H^+ + 8e^- \quad (13)$$

$$2Fe_3O_4 + H_2O \rightarrow 3Fe_2O_3 + 2H^+ + 2e^- \quad (17)$$

$$2Fe^{3+} + 3H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 6H^+ \quad (20)$$

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \quad (23)$$

$$Fe + 2H_2O \rightarrow HFeO_2^- + 3H^+ + 2e^- \quad (24)$$

$$3Fe^{2+} + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 8H^+ + 2e^- \quad (26)$$

$$3HFeO_2^- + H^+ \rightarrow Fe_3O_4 + 2H_2O + 2e^- \quad (27)$$

$$2Fe^{2+} + 3H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 6H^+ + 2e^- \quad (28)$$

$$2HFeO_2^- \rightarrow Fe_2O_3 + H_2O + 2e^- \quad (29)$$

(numărul reacţiei este luat după Pourbaix).

Pe baza rezultatelor obţinute de Townsend, pentru sistemul Fe—H_2O, se poate face o comparaţie între diagramele potenţial—*p*H la 25°C şi la 200°C, conform figurilor 1 şi 2.

În comparaţie cu diagramele Pourbaix, cea mai importantă schimbare în diagramele potenţial—*p*H la temperaturi mai mari de 100°C o reprezintă o creştere a domeniului de stabilitate a ionului $HFeO_2$ şi o scădere corespunzătoare a stabilităţii speciilor din domeniile învecinate, adică a Fe şi oxizilor lui (fig. 3).

Verificarea experimentală a extinderii domeniului de coroziune la *p*H ridicat, cu creşterea temperaturii, a fost raportată de mai mulţi cercetători [9, 10]. Ca un rezultat al creşterii domeniului de stabilitate a ionului $HFeO_2$, echilibrul dintre acest ion şi Fe_2O_3, care nu apare în diagrama de la 25°C, apare pe cea de la temperaturi ridicate. Acest echilibru exprimat prin ecuaţia (29) este prezent ca o linie orizontală în partea dreaptă a domeniului amintit.

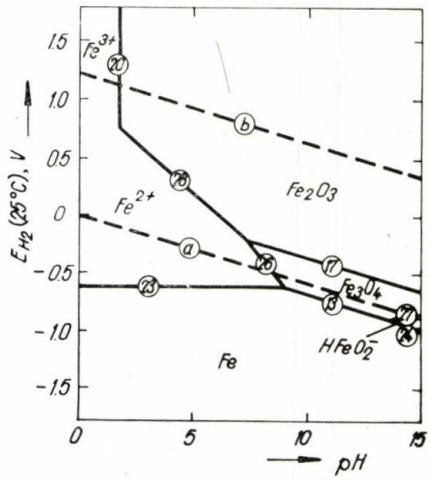


Fig. 1. Diagrama potenţial—*p*H pentru sistemul Fe—H_2O la 25°C [8].

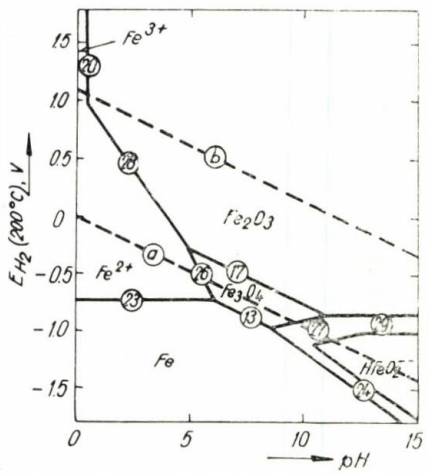


Fig. 2. Diagrama potenţial—*p*H pentru sistemul Fe—H_2O la 200°C [2].

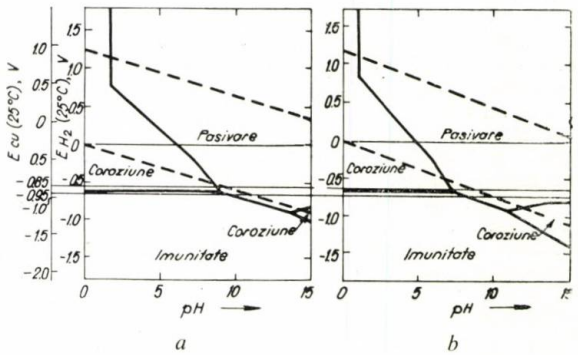


Fig. 3. Reprezentarea schematică a diagramelor potenţial—*p*H pentru sistemul Fe—H_2O la 25°C (*a*) şi la temperaturi mai mari de 100°C (*b*).

Rezultate similare au fost obţinute de Brook [11] pentru sistemul Me—H_2O (25—150°C) şi de Biernat şi Robins [12] pentru sistemele Fe—H_2O şi Fe—H_2O—S la temperaturile de 100, 150, 200 şi 300°C. Pe baza acestor rezultate se poate trage concluzia generală că, întrucît domeniile de stabilitate a multor oxizi metalici, de valenţă mai joasă, scad cu creşterea temperaturii, domeniile pentru oxianioni ($HFeO_2^-$, AlO_2^-, CrO_3^{3-}, CuO_2^{2-}, $HNiO_2^-$, PbO_3^{2-}) se prezintă

Tabelul 1

REZISTENȚA LA COROZIUNE A METALELOR ȘI ALIAJELOR ÎN SOLUȚII APOASE LA TEMPERATURI RIDICATE

Material	Mediu	t, °C	Rezistență la coroziune, mm/an	Bibliografie
Titan	95% H_2SO_4	175	0,00254	13
	20% $AlCl_3$	148,8	1,600	
	80% $CaCl_2$	198,8	0,00508	
	50% $MgCl_2$	198,8	0,00508	
Tantal	85% H_3PO_4	190,5	0,00508	14
	95% H_2SO_4	176,7	0,00254	
	apă	260	0,005—0,025*	
Molibden	apă deaerată	315,5	0,00254	14
	apă aerată	315,5	0,00254	
Niobiu	apă	260	0,1*	14
Nichel	H_3PO_4 conc.	121,1	1,2446	15
	75% NaOH	176,7	0,0254	
	apă (0,02 p.p.m.O	343,3	0,0508	
Oțel inoxidabil tip AISI				
317	85% H_3PO_4	121,1	2,794	16
304	30—60% Na_2S	148,8	2,3368	
410	72% NaOH	118—124	0,1524	
430	72% NaOH	118—124	0,8128	
304	72% NaOH	118—124	0,0939	
316	72% NaOH	118—124	0,0787	
329	72% NaOH	118—124	0,0076	

* mg/dm². zi

mult mărite comparativ cu domeniile pentru temperatura de 25°C. Această concluzie confirmă rezultatele și observațiile experimentale prin care s-a constatat că formele și mecanismele coroziunii în sisteme apoase la temperaturi ridicate sînt asemănătoare cu cele de la temperaturi mai joase, cu deosebirea că atacul metalului crește odată cu creșterea temperaturii.

Cîteva exemple privind rezistența la coroziune a metalelor și aliajelor în soluții apoase la temperaturi ridicate pot fi date în tabelul 1.

Încercări de coroziune sub tensiune au fost de asemenea efectuate în condiții de temperatură ridicată pe oțeluri inoxidabile în soluții de NaOH, KOH + $FeCl_2$ [17, 18], $FeCl_2$, $FeCl_3$, $CaCl_2$, HCl [19, 20] la temperaturi de 177—343°C, în apă cu conținut de 0,01—0,2 p.p.m. O_2 [21], în apă cu conținut de pînă la 100 p.p.m. O_2 la 289°C [22 — 24], pe aliaje de Zr la 165°C, în soluție de NaOH + H_3BO_4 + + NaCl [25]. Au fost efectuate și alte studii de coroziune în apă la temperaturi ridicate pe Fe, oțel inoxidabil și Inconel [26], pe oțel AISI 347 [27], precum și studii electrochimice, ca: determinări de constante de echilibru, potențial-standard [28] și conductanță electrică [29], în sisteme apoase la temperaturi 100—374°C, sau studii de identificare a filmelor inițiale de oxid formate pe oțel 18/8 în apă cu pH = 6,8 (cu 8 p.p.m. O_2), la 300°C [30—32]. S-au făcut de asemenea studii pe aliaje de Fe și Ni în soluții acide la 289°C, pentru a se vedea influența pH-ului soluției și a conținutului de Cr asupra coroziunii fisurante sub tensiune [24].

Coroziunea la temperaturi ridicate în sistemul metal—medii neapoase

Coroziunea la temperaturi ridicate în soluții organice.

Comportarea metalelor și aliajelor la coroziune în medii organice are o mare importanță practică nu numai în industria chimică și petrolieră, ci și pentru rezolvarea unor probleme teoretice, ca cea legată de influența naturii solventului asupra cineticii proceselor de electrod. Cu toate că această problemă poate fi rezolvată în industrie prin alegerea corespunzătoare a materialului din care se face instalația sau prin alegerea metodei corespunzătoare de protecție, nu pot fi neglijate problemele de coroziune. Ca o dovadă constituind-o intensificarea cercetărilor legate de acest domeniu în ultimii ani.

Comparativ cu soluțiile apoase, influența solventului organic poate fi pusă în legătură cu activitatea electrodului metalic în ceea ce privește oxidarea sau reducerea solventului. Deoarece proprietățile solventului influențează asupra curentului de schimb și a coeficientului de transfer, ele influențează, deci, și asupra vitezei recției de coroziune. Trebuie considerate de asemenea și viteza de difuziune și temperatura, care pot influența diferit procesele de coroziune.

Pînă în prezent proprietățile lichidelor organice și influența acestora asupra dizolvării metalice, reacțiile moleculelor de solvent unele cu altele sau cu suprafața metalică sînt încă incomplet studiate. Astfel de studii au fost efectuate la temperaturi de pînă în 100°C pe Cr, în soluții metanolice de acid clorhidric [33] sau pe Ti [34], pe Al, în acizi organici [35], pe Ni, în soluții etanolice [36—38], pe Fe și Cu, în soluții de acid sulfuric + acetonă + acid acetic [39].

Procesele de coroziune în medii organice la temperaturi ridicate pot avea loc cu viteze apreciabile, uneori întrecînd viteza de coroziune din mediile apoase. Procesele de coroziune în lichide organice polare, cum sînt, de pildă, alcoolii, se desfășoară, în general, după un mecanism electrochimic. În lichidele nepolare, cum sînt majoritatea amestecurilor de hidrocarburi, care conduc foarte slab curentul electric, metalele se corodează pe cale chimică.

Agresivitatea lichidelor organice crește în prezența impurităților, viteza de coroziune a metalelor avînd deci valori sensibil mai mari. Rolul acestor impurități în scăderea energiei de activare a procesului nu este cunoscută îndeajuns. Se consideră că coroziunea în medii organice decurge după un mecanism chimic mai degrabă decît după unul electrochimic.

Cîteva exemple de rezistență a metalelor și aliajelor în medii organice la temperaturi ridicate sînt redate în tabelul 2.

Tabelul 2

REZISTENȚA METALELOR ȘI ALIAJELOR ÎN MEDII ORGANICE LA TEMPERATURI RIDICATE

Material	Mediu	t, °C	Rezistență la coroziune, mm/an	Bibliografie
Tantal	acid acetic	400	0,0127	14
	acizi grași	298,8	0,0025—0,005	
Titan	ciclohexan + urme de acid formic	150	0,0025	13
Nichel	fenol	185	0,0007	15
	acid cloracetic	171,1	0,0762	
	anhidridă ftalică	176,7	0,0025	
	99% anhidridă acetică + acid acetic (1%)	154,4	0,005	
Fontă	acid naftenic	260	0,2032	10
Oțel inoxidabil tip AISI				
302, 310	88% fenol	184,4	0,005	16
302, 310	100% fenol	310	0,0254	
316	acid acetic glacial	118	0,1473	
302	acid stearic	285	0,4318	
302, 316	acid palmitic + acid stearic	121,1	0,0025	
316, 304, 410	acid formic	179	1	

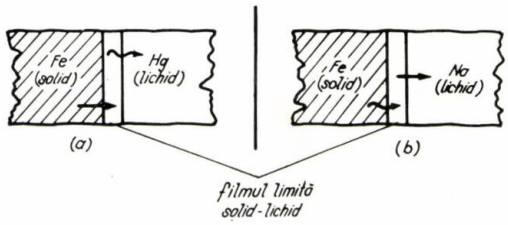


Fig. 4. Reprezentarea schematică a atacului asupra Fe de către Hg şi Na lichid [40].

Coroziunea la temperaturi ridicate în sistemul metal—metal topit, sare topită

Coroziunea metalelor sau aliajelor în metale sau săruri topite a fost studiată destul de mult în comparaţie cu cea în soluţii apoase sau în soluţii organice. Aceasta s-a datorat faptului că atît metalele topite, cît şi sărurile topite au fost folosite ca agenţi de transfer termic în reactoarele nucleare. Spre deosebire de coroziunea unui metal în mediu apos, care în principal este însoţită de acumularea produselor de coroziune pe suprafaţa metalică, acest efect nu apare în coroziunea în sistemul metal—metal, sare topită. Aceasta se datoreşte, probabil, faptului că produsul de coroziune este relativ solubil în topitură.

Coroziunea în sistemul metal—metal topit

Coroziunea metalelor şi aliajelor în metale topite, în general, urmează modelul formării aliajelor metalice sau al formării de compuşi intermetalici. Natura coroziunii în aceste sisteme variază în funcţie de faptul dacă topitura metalică este statică sau în mişcare, dacă temperatura este constantă sau variază prin sistem şi dacă containerul metalic este format dintr-un singur metal sau dintr-o compoziţie de două sau mai multe metale.

S-a arătat că solubilitatea metalelor într-o serie de solvenţi metalici prezintă o variaţie periodică cu substanţa dizolvată, şi nu cu solventul. Astfel, Mn arată o mare solubilitate în Mg, Sn, Bi sau Cu comparativ cu cea în Fe sau Cr, corelîndu-se această variaţie cu energia de reţea a substanţei dizolvate [15].

În sensul practic, dizolvarea metalică poate fi uniformă sau localizată, iar dizolvarea preferenţială poate lua două forme:

— solubilizare (extracţie prin dizolvare), în care un component al aliajului este dizolvat preferenţial. Exemplu: extragerea Ni din oţelurile inoxidabile de către Li sau Bi topit.

— atac intergranular, în care lichidul penetrează de-a lungul limitelor granulare ale metalului. Cînd acest proces este însoţit de o tensiune mecanică, se poate produce o avarie bruscă a containerului metalic. Exemplu: acţiunea Hg asupra alamei.

Au fost definite două moduri principale prin care metalele lichide atacă un metal solid [40]:

— procesul dizolvării;
— reacţie chimică.

În primul proces, aliajul poate fi atacat printr-unul din cele trei procese:

— o parte a constituenţilor principali ai aliajului poate fi dizolvată;
— elementul minor al aliajului poate fi îndepărtat;
— constituentul limitei granulare poate fi dizolvat.

În cel de-al doilea proces, atît metalul lichid, cît şi cîteva dintre impurităţile acestuia pot reacţiona cu metalul solid.

În soluţie există două mecanisme posibile de atac. În primul, filmul-limită (solid—lichid) este saturat cu substanţa dizolvată, şi viteza de coroziune este determinată de viteza de difuziune a materialului dizolvat în metalul lichid. În al doilea, filmul-limită solid—lichid nu este saturat cu substanţa dizolvată, şi viteza de coroziune este controlată de difuziunea în metalul lichid. Aceste două mecanisme sînt ilustrate în figura 4. În figura 4a, datorită vitezei rapide de dizolvare, limita de separare Hg/Fe este întotdeauna saturată cu Fe. Viteza cu care metalul este transportat din solid în lichid este determinată de difuziunea Fe dizolvat de Hg.

În figura 4b, în Na lichid, stratul de separare nu este saturat datorită vitezei lente de dizolvare. Viteza cu care metalul este îndepărtat din solid în lichid este determinată de viteza de dizolvare a Fe în Na lichid.

Sistemele metal—metal lichid formează subiectul fenomenelor cunoscute de transfer de masă, adică materialul dizolvat în zona caldă a sistemului măreşte saturarea în zona rece şi este precipitat datorită suprasaturării. Deci, în cadrul coroziunii în sistemul metal—metal lichid trebuie să se ţină cont de următorii factori:

— *Gradientul de temperatură.* Solubilitatea unui metal (S) într-un metal lichid variază în general cu temperatura, după relaţia:

$$S = A - (B/T)$$

unde A şi B sînt constante pentru un sistem dat.

Este posibil, deci, ca un metal să se dizolve într-un metal lichid dintr-un container metalic care are la un capăt o temperatură mai ridicată decît la celălalt capăt, şi deci topitura circulă prin container prin convecţie naturală sau forţată. Lichidul, ajungînd la regiunea rece, va fi suprasaturat şi va precipita substanţa dizolvată. Dacă lichidul este apoi recirculat, la capătul mai fierbinte el dizolvă mai mult metal pînă s-a saturat cu substanţa dizolvată şi apoi precipită acest exces la capătul rece al containerului metalic. Astfel, după o perioadă de timp, prin convecţie termică, se observă o subţiere a peretelui interior al secţiunii calde şi un precipitat pe peretele secţiunii reci a containerului. Treapta determinantă de viteză a fost difuziunea prin filmul-limită a atomilor substanţei dizolvate în fluidul metalic.

— *Gradientul chimic.* Într-un container metalic în care este prezent un metal lichid, dar unde nu există un gradient de temperatură, coroziunea poate să se producă prin transferul materialului de-a lungul unui gradient de activitate. Acest transfer poate fi transfer metalic sau nemetalic.

Transferul metalic apare, de exemplu, cînd două metale diferite sînt separate printr-un al treilea lichid, unul sau ambele metale solide se dizolvă în metalul lichid, observîndu-se o acţiune de aliere. Metalul lichid poate să formeze un compus intermetalic pe suprafaţa unuia sau a ambelor metale solide, în care caz o barieră de difuziune se va naşte, şi reacţia va scădea treptat. Dacă aceasta nu se produce, un aliaj se va forma fie în lichid, fie pe suprafaţa unuia dintre solide. Cel mai comun efect este formarea unui strat la suprafaţa celui mai puţin solubil dintre cele două metale. Acest strat este format din toţi sau din cîţiva componenţi, care sînt formaţi între cele două solide. Treapta determinantă de viteză este difuziunea metalului cel mai puţin solubil prin acest strat superficial, pentru a reacţiona cu alte specii de atomi ai substanţei dizolvate. Astfel de exemple au fost furnizate de studiile lui Leanvenworth şi Gregory [41], pentru oţelul AISI 316 în Li lichid.

Transferul nemetalic de masă (X) de la un metal topit (M) la un altul (M') va depinde de energiile libere de formare a compuşilor MX şi $M'X$. Elementele importante în acest sens sînt O_2, N_2, C şi H_2, care apar ca impurităţi în sistem.

Deci, în urma reacţiei de coroziune în sistemul metal—metal lichid poate rezulta, după cele arătate, fie un compus intermetalic între aliaj (metal) şi metalul topit, oarecum analog cu un produs de coroziune, fie aliajul sau unul din constituenţii lui se poate dizolva în metalul topit [42].

Încercările efectuate pentru diferite metale sau aliaje în sistemul metal-metal lichid au putut scoate în evidenţă condiţiile în care un container metalic poate fi folosit pentru păstrarea sau funcţionarea în mediu de metal lichid. În literatură [43] sînt redate temperaturile maxime de folosire (rezistenţa maximă la coroziune) a diverselor metale în metale lichide.

Coroziunea în sistemul metal—sare topită

Atacul metalelor în sare topită se produce prin dizolvare directă fără oxidarea lor, mecanismul fiind aproape similar cu cel în metale topite. Cu puţine excepţii, metalele par a fi solubile numai în topitura sărurilor lor proprii. Astfel, cele mai multe metale din grupa I şi a II-a a sistemului periodic sînt solubile în halogenurile lor proprii.

Electrochimic, sistemul metal—sare topită este într-un fel similar cu sistemul metal—soluţie apoasă, deşi există importante diferenţe care apar în ceea ce priveşte temperatura şi conducti-

bilitatea electrică. Într-o sare topită este înlocuit fie unul dintre cationii metalici (corespunzător H^+ din soluția apoasă), fie sînt reduse cîteva specii moleculare (Cl_2 sau O_2 dizolvat) sau ionice (Fe^{3+}). Un metal mai nobil în contact cu o topitură pură a unui alt cation metalic poate reacționa numai într-un grad foarte limitat; de exemplu, Ni nu poate înlocui Na dintr-o topitură de NaCl, în afară de cazul cînd o altă impuritate este prezentă în această topitură.

În general, reacția unui metal (M) cu o sare topită (AB) poate fi scrisă astfel

$$M + AB \rightleftarrows MB + A \qquad (1)$$

unde MB este produsul de coroziune și A — metalul înlocuit. Este necesar să se aleagă un container metalic, pentru a păstra o sare topită, dintr-un material suficient de nobil pentru ca reacția (1) să fie neglijabilă. Factorii care pot influența reacția pot fi definiți, în funcție de un potențial redox, ca în soluțiile apoase. Acesta este exprimat prin relația:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \qquad (2)$$

Potențialul redox al unei topituri este o măsură a agresivității ei față de metale. Astfel, un metal în contact cu o topitură va reacționa cu aceasta pînă ce potențialul lui va deveni același cu potențialul redox al topiturii [44]. Potențialul metalic va depinde de activitatea ionilor lui în topitură. Astfel, cu cît potențialul redox al topiturii este mai ridicat, cu atît aceasta va oxida mai mult metalul, dînd ioni M^{n+}, înainte ca echilibrul să poată fi atins. Oxidarea metalului se va produce de asemenea în prezența speciilor oxidante (impurități) din topitură, care sub anumite condiții pot cauza potențialului redox al topiturii o scădere în timpul reacției; deci, echilibrul se va produce la un potențial mai scăzut decît potențialul redox al topiturii.

Din cele redate rezultă că condițiile în care metalele sînt expuse acțiunii sărurilor topite vor fi în practică de trei tipuri:

a. Condiții în care echilibrul între metal și topitură poate fi atins și menținut.

b. Condiții în care echilibrul nu poate fi atins.

c. Condiții în care este posibilă pasivarea metalului.

În sistemul metal—sare topită, ca și în cel metal—soluție, un mod posibil de a asigura o rezistență la coroziune a metalului este de a alege astfel de condiții încît metalul să se pasiveze, adică să se acopere de un strat aderent, compact, insolubil, care să prevină contactul metalic cu mediul corosiv. Astfel, pasivarea metalului se poate aștepta a se produce în săruri oxidante, cum este cazul Fe în topituri ale azotaților alcalini (cazul *c*).

În cazul unde pasivarea nu este posibilă, coroziunea metalului în topitură poate fi prevenită dacă metalul atinge echilibrul cu topitura (cazul *a*). Acest sistem manifestă o coroziune inițială, cînd urme de impurități oxidante sînt prezente în topitură. În final, însă, după această coroziune inițială, metalul devine imun și coroziunea încetează (se ating condițiile de echilibru). Astfel de studii au fost făcute de Williams, Grand și Miller [45] care au cercetat reacția dintre NaOH sub formă de topitură și Ni, Cu, Au, Ti, Cr, Ta, Be, Mn, Ag, Co, Fe, monel și aliaje feroase.

În anumite condiții, este imposibil ca sistemul metal—sare topită să atingă echilibrul, și coroziunea se va produce în mod continuu (cazul *b*). Acesta este cazul cînd topitura este în concontact cu un mediu oxidant — aerul atmosferic. Echilibrul nu poate fi posibil cînd în sistem există un gradient de temperatură sau cînd sînt implicate aliaje. Vitezele de coroziune, în condiții unde echilibrul nu poate fi atins, sînt controlate de difuziunea și de transferul de masă la interfață al speciilor oxidante și/sau al produșilor de coroziune.

Studiile efectuate pînă în prezent [46—49] privind coroziunea în sistemul metal—sare topită au definit trăsăturile speciale ale acestui fenomen, și anume: coroziunea electrochimică a metalelor, transferul de masă, atacul selectiv, influența impurităților.

Studiile efectuate pe sistemul metal—sare topită au arătat că agresivitatea sării este dependentă de natura cationului cînd anionul este comun. Astfel, agresivitatea clorurilor topite în contact cu metalele este dată în sensul [46]:

$$LiCl \sim MgCl_2 \sim CaCl_2 \geqslant NaCl > KCl$$

Ordinea agresivității azotaților este complicată de efectele de pasivare [50], în timp ce pentru hidroxizii alcalini, aceasta este:

$$KOH > NaOH > LiOH$$

Concluzii

Coroziunea la temperaturi ridicate, un domeniu de coroziune tot mai mult studiat în ultimul timp, a necesitat construirea și dezvoltarea unor instalații de laborator care să funcționeze în diverse medii corosive și în condiții de temperatură ridicată.

Studiile efectuate pînă în prezent au arătat marea importanță a acestui domeniu de coroziune pentru procesele industriale, în care sînt prezente sistemele metal—mediu apos și metal—mediu neapos.

Bibliografie

1. Genilloud, M., „3e Colloque de metallurgie sur la corrosion", Centre d'études nucléaires de Saclay, Saclay, **37**, 1959.
2. Townsend, H. E., Corrosion Sci., **10**, 1970, p. 343.
3. Ashworth, V. și Boden, P. J., Corrosion Sci., **10**, 1970, p. 709.
4. Criss, C. M. și Cobble, J. M., J. Amer. Chem. Soc., **86**, 1964, p. 5 385, 5 390.
5. Cobble, J. M., J. Amer. Chem. Soc., **86**, 1964, p. 5 394.
6. Bethune, A. J. De, Licht, T. S. și Swendeman, N., J. Electrochem. Soc., **106**, 1959, p. 616.
7. Bethune, A. J. De, J. Electrochem. Soc., **107**, 1960, p. 829.
8. Pourbaix, M., „Atlas d'équilibres électrochimiques", Gautier-Villars, Paris, 1963.
9. Venczel, J. și Wranglen, G., Corrosion Sci., **4**, 1964, p. 137,
10. Grafen, H., Corrosion Sci., **7**, 1967, p. 177.
11. Brook, P. A., Corrosion Sci., **12**, 1972, p. 297.
12. Biernat, R. J. și Robins, R. G., Electrochim. Acta, **17**, 1972, p. 126.
13. Godard, H. P., Jepson, W. B., Bothwell, M. R. și Kane, R. L., „The Corrosion of Light Metals", J. Willey & Sons, New York, 1967.
14. Tragert, W. E., J. Electrochem. Soc., **106**, 1959, p. 903.
15. Shreir, L. L., „Corrosion", George Newnes Ltd., London, 1963.
16. Pettibone, J. S., „Corrosion Resistance of Metals and Alloys", ed. Que, F. L. La, Copson, H. R., second ed., Reinhold Publ. Corp., London, 1963, p. 623.
17. Wanklyn, J. N. și Jones, D., J. Nucl. Mats, **1**, 1959, p. 154.
18. Snowden, P. P., J. Iron and Steel Inst., **194**, 1960, p. 181.
19. Pickett, A. E., Pearl, W. L. și Rowland, M. C., Amer. Nucl. Soc. Trans., **7**, 1964, p. 421.
20. Pickett, A. E. și Nelson, W. B., General Electric Co. Report GEAP-5150, 4—2 1966.
21. Armijo, J. S., Corrosion, **24**, 1968, p. 319.
22. Wilde, B. E., Corrosion, **25**, 1969, p. 359.
23. Wilde, B. E., Corrosion, **24**, 1968, p. 338.
24. Vermilyea, D. A. și Indig, M. E., General Electric Co. Report 72 CRD 133, 1972, p. 4—1.
25. Postlethwaite, J. și Brierley, R. A., Corrosion Sci., **10**, 1970, p. 885.
26. Cheng, C. F., Corrosion, **20**, 1964. p. 341.
27. Neumann, P. D. și Griess, J. C., Corrosion, **19**, 1963, p. 345t.
28. Lewis, D., Arkiv för Kemi, **32**, 1971, p. 385.
29. Johnsson, K., Lewis, D. și Pourbaix, M. de, Arkiv för Kemi, **32**, 1971, p. 411.
30. Nakayama T. și Oshida, Y. Corrosion, **24**, 1968, p. 336.
31. Nakayama, T. și Oshida, Y., Trans. Japan Inst. Metals, **11**, 1970, p. 245.
32. Nakayama, T., Oshida, Y. și Ikezawa, T., Report of the Castings Research Laboratory, Waseda Univ., **21**, 1970, p. 9.
33. Kolobirkin, I. M. și Kosii, G. G., Zashcita Metallov, **1**, 1965, p. 272.
34. Tiuman, A. I., Kuzur, V. S. și Katrevici, A. N., Elektrohimia, **2**, 1966, p. 577.
35. Kee, A. B. Mc. și Binger, W. W., Corrosion, **13**, 1957, p. 786.
36. Heitz, E., Electrochim. Acta, **10**, 1965, p. 49.
37. Heitz, E., W. u. Korrosion, **15**, 1964, p. 63.
38. Schwabe, K., Electrochim. Acta, **3**, 1960, p. 186, W. u. Korrosion, **18**, 1967, p. 961.
39. Heitz, E. și Meysenburg, C. M., W. u. Korrosion, **16**, 1965, p. 578.
40. Hampel, C. A., „The Encyclopedia of Electrochemistry", Reinhold Publ. Corp,., New York, 1964.
41. Leavenworth, H. W. și Gregory, D. P., Corrosion, **18**, 1962, p. 43t.
42. Bates, J. F. și Loginow, A. W., Corrosion, **20**, 1964, p. 189t.
43. Que, F. L. La și Copson, H. R., „Corrosion Resistance of Metals and Alloys", second ed., Reinhold Publ., London, 1963.
44. Littlewood, R. și Argent, E. G., Electrochim. Acta, **4**, 1961, p. 155.
45. Williams, D. D. Grand, J. A. și Miller, R. R., J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 5 150.
46. Tomashov, N. D., și Tugarinov, N. I., Zhur. priklad. Khim., **30**, 1957, p. 168.
47. Smith, G. P. și Hoffman, E. E., Corrosion, **13**, 1957, p. 627t.
48. Smith, G. P., Steidlitz, M. E. și Hoffman, E. E., Corrosion, **14**, 1958, p. 47t.
49. Bakish, R. și Kern, F., Corrosion, **11**, 1960, p. 533t.
50. Gurovich, E. I., Zhur. priklad. Khim., **29**, 1956, p. 1 358.

* * *

GRIGORE TĂUTU

Analiza fotocolorimetrică a bromului și a bromatului cu 2,6-diclorfenoldihidroindofenolul

D.C.543.43:546.14

The photocolorimetric determination of brome and bromate using 2—6 dichlorephenol-dihydroindophenol as a colour reagent is made at a wavelength of $\lambda = 530$ mμ. The optimum *p*H for the determination is 1—2 and the photometering is made after 3—5 minutes. The 2—6 dichlorephenol-dihydroindophenol is obtained from a solution of 0.1% dichlorephenol-indophenol in acetone and ethyl alcohol (1:1), slightly acidulated with hydrochloric acid and passed over a reduction column with cadmium powder.

Determinarea fotocolorimetrică a bromului și a bromatului se bazează pe reacția redox dintre acești oxidanți și 2,6-diclorfenoldihidroindofenolul care în condițiile unui exces de reducător duce la formarea 2,6-diclorfenolindofenolului, un compus de culoare roșie violetă care are maximul de absorbție la o lungime de undă de 530 n m (s-a utilizat o cantitate de reducător de două ori mai mare față de cea calculată pentru raportul molar de combinare red.: ox., 3:1).

Într-un alt studiu [1] s-a tratat problema determinării iodului, iodatului și periodatului utilizînd 2,6-diclorfenoldihidroindofenolul ca reactiv de culoare. Studiul cuprinde condițiile de reacție, stabilitatea culorii în timp, influența *p*H-ului asupra extincției și spectrele de absorbție a 2,6-diclorfenolindofenolului și 2,6-diclorfenoldihidroindofenolului. Aceste considerente sînt valabile și în cazul determinării fotocolorimetrice a bromului și bromatului.

Pentru determinarea bromului s-au utilizat mai mulți reactivi de culoare, dintre care amintim: anilina [2, 3], roșul de fenol [4, 5], clorura paladoasă [6], metiloranjul [7, 8], extracția bromului în tetraclorură de carbon și fotometrarea lui [9], 2—5 bis (2,4-dimetil-N-piridil)-3,6 dibromhidrochinona [10], roșul de metil [11], fluoresceina [12, 13], fuxina [14—21], coloranți trifenil metanici cum ar fi cristal violetul și verdele briliant [22, 23], roșul de crezol [24], fenol sulfoftaleina [25, 26] albastru de rezorcină [27—31], diaminofluorenul [32].

Pentru determinarea fotocolorimetrică a bromatului s-a utilizat acidul *o*-arsanilic [33], acidul molibdenic redus cu acid sulfosalicilic în prezența bromatului [34], fuxina [35], metil oranjul [36], fluoresceina [12], oxidarea Mn (II) cu bromat [37], acidul *o*-aminobenzoic [38].

Modul de lucru

Reactivi și aparatură:

— soluție apoasă de brom ce conține 19,98 μg Br_2/ml;

— soluție apoasă de bromat de potasiu cu bromură de potasiu ce conține 21,31 μg BrO_3^-/ml;

— soluție de acid clorhidric 1 N;

— soluție de acid acetic 0,5 N;

— acetonă p. a.;

— alcool etilic p.a.;

— cadmiu granule p. a.;

— 2,6-diclorfenoldihidroindofenol soluție 0,1% în alcool etilic și acetonă, preparată astfel: se cîntăresc la balanța analitică 0,1 g 2,6-diclorfenolindofenol și se dizolvă într-un amestec de 50 ml alcool etilic și 50 ml acetonă. Se adaugă 6 ml acid clorhidric 1 N și soluția se trece de cîteva ori peste coloana de reducere cu cadmiu, pînă la dispariția completă a culorii violete. Reactivul se utilizează direct de pe coloană. Pentru fiecare serie de măsurători se utilizează reactiv proaspăt preparat.

Coloana de reducere cu cadmiu (capacitate circa 150 ml) înainte de utilizare se tratează cu acid clorhidric 1 N, se spală cu apă distilată și apoi cu alcool etilic.

— fotocolorimetru FEK-M.

Efectuarea determinărilor

Într-un balon cotat de 25 ml se iau 4—10 ml soluție de brom ce conține 19,98 μg Br_2/ml. Se adaugă 2 ml acid acetic 0,5 N și 2,5 ml reactiv direct de pe coloană.

Pentru determinarea bromatului se iau 2—8 ml soluție de bromat ce conține 21,31 μg BrO_3^-/ml, în baloane cotate de 100 ml. Se adaugă 4 ml acid clorhidric 1N și 10 ml reactiv direct de pe coloană.

După 3—5 min se duce la semn cu apă distilată și se fotometrează folosind cuva de 20 mm grosime și filtru verde ($\lambda = 530$ nm).

Rezultatele măsurătorilor sînt cuprinse în tabelele 1 și 2.

Rezultatele din tabelele 1 și 2 au fost prelucrate statistic folosind metodologia de calcul indicată de Sillberg, Crișan, Baiulescu și Ciurea [39]

Tabelul 1

MĂSURĂTORILE PENTRU DETERMINAREA FOTOCOLORIMETRICĂ A BROMULUI

Nr. crt.	C_i µg Br_2/ml luat	Extincția E_i			Extincția medie, $\overline{E_i}$	$\overline{C_i}$ µg Br_2/ml găsit	Diferența $C_i - \overline{C_i}$	Er %
		1	2	3				
1	3,197	0,183	0,189	0,183	0,185	3,253	+0,056	+1,76
2	3,996	0,229	0,230	0,234	0,231	4,052	+0,056	+1,13
3	4,795	0,268	0,270	0,272	0,270	4,697	−0,098	−2,00
4	5,594	0,315	0,318	0,319	0,317	5,496	−0,098	−1,75
5	6,393	0,364	0,368	0,363	0,365	6,311	−0,062	−0,96
6	7,592	0,441	0,442	0,447	0,443	7,527	−0,065	−0,85
7	7,992	0,469	0,465	0,467	0,467	8,044	+0,052	+0,65

Tabelul 2

MĂSURĂTORILE PENTRU DETERMINAREA FOTOCOLORIMETRICĂ A BROMATULUI

Nr. crt.	C_i µg BrO_3^-/ml luat	Extincția E_i			Extincția medie $\overline{E_i}$	$\overline{C_i}$ µg BrO_3^-/ml găsit	Diferența $C_i - \overline{C_i}$	Er. %
		1	2	3				
1	0,426	0,091	0,097	0,094	0,094	0,437	+0,011	+2,30
2	0,746	0,164	0,170	0,170	0,168	0,754	+0,008	+1,70
3	0,853	0,188	0,192	0,189	0,190	0,851	+0,002	+0,23
4	1,066	0,234	0,239	0,238	0,237	1,059	—0,007	−0,70
5	1,279	0,283	0,288	0,287	0,286	1,275	−0,004	−0,31
6	1,599	0,353	0,359	0,359	0,357	1,588	−0,011	−0,68
7	1,706	0,384	0,389	0,388	0,387	1,720	+0,014	+0,82

Din calculul statistic au rezultat următoarele expresii pentru:

— funcțiile de determinare cele mai probabile;

$$\overline{C_i} = 0{,}11 + 16{,}99 \cdot \overline{E_i} \quad (\overline{C_i} = \mu g\ Br_2/ml) \tag{1}$$

$$\overline{C_i} = 0{,}0126 + 4{,}413 \cdot \overline{E_i} \quad (\overline{C_i} = \mu g\ BrO_3^-/ml) \tag{2}$$

— funcțiile ce definesc benzile de dispersie a rezultatelor;

$$\overline{C_{i\,sup.}} = 0{,}176 + 16{,}99 \cdot \overline{E_i} \quad (\overline{C_i} = \mu g\ Br_2/ml) \tag{3}$$

$$\overline{C_{i\,inf.}} = -0{,}044 + 16{,}99 \cdot \overline{E_i} \quad (\overline{C_i} = \mu g\ Br_2/ml) \tag{4}$$

$$\overline{C_{i\,sup.}} = 0{,}0313 + 4{,}413 \cdot \overline{E_i} \quad (\overline{C_i} = \mu g\ BrO_3^-/ml) \tag{5}$$

$$\overline{C_{i\,inf.}} = -0{,}0021 + 4{,}413 \cdot \overline{E_i} \quad (\overline{C_i} = \mu g\ BrO_3^-/ml) \tag{6}$$

— funcțiile practice de determinare;

$$C_i = 17{,}22 \cdot \overline{E_i} \quad (E_{\lambda Br_2} = 4640\ mol^{-1}\ cm^{-1}) \tag{7}$$

$$C_i = 4{,}423 \cdot \overline{E_i} \quad (E_{\lambda BrO_3^-} = 14550\ mol^{-1}\ cm^{-1}). \tag{8}$$

Dreptele de etalonare pentru determinarea bromului și bromatului sînt redate în figurile 1 și 2.

Parametrii statistici calculați pentru măsurătorile din tabelele 1 și 2 sînt cuprinși în tabelele 3 și 4.

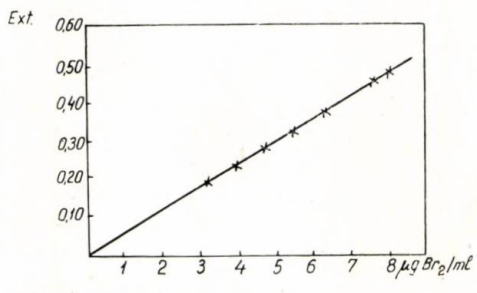


Fig. 1. Dreapta de etalonare pentru determinarea fotocolorimetrică a bromului

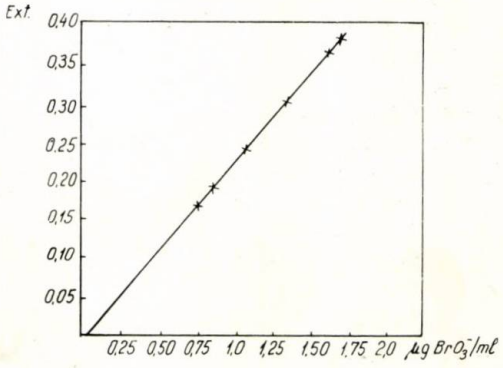


Fig. 2. Dreapta de etalonare pentru determinarea fotocolorimetrică a bromatului

Tabelul 3

PARAMETRI STATISTICI PENTRU DETERMINAREA FOTOCOLORIMETRICĂ A BROMULUI

Nr. crt.	C_i µg Br_2/ml	$S_{E_{ij}}$	$S_{\bar{E}_i}$	
1	3,197	$3,46 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	
2	3,996	$2,91 \cdot 10^{-3}$	$1,67 \cdot 10^{-3}$	$\bar{S}_{\bar{E}_i} = 1,51 \cdot 10^{-3}$
3	4,795	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$1,14 \cdot 10^{-3}$	
4	5,594	$2,12 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$	
5	6,393	$2,64 \cdot 10^{-3}$	$1,52 \cdot 10^{-3}$	$\bar{S}_{\bar{C}_i} = 0,026$
6	7,592	$3,24 \cdot 10^{-3}$	$1,87 \cdot 10^{-3}$	
7	7,992	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$1,14 \cdot 10^{-3}$	

Tabelul 4

PARAMETRI STATISTICI PENTRU DETERMINAREA FOTOCOLORIMETRICĂ A BROMATULUI

Nr. crt.	C_i, µg BrO_3^-/ml	$S_{E_{ij}}$	$S_{\bar{E}_i}$	
1	0,426	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$1,73 \cdot 10^{-3}$	
2	0,746	$3,46 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$\bar{S}_{\bar{E}_i} = 1,64 \cdot 10^{-3}$
3	0,853	$2,12 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$	
4	1,066	$2,64 \cdot 10^{-3}$	$1,52 \cdot 10^{-3}$	
5	1,279	$2,64 \cdot 10^{-3}$	$1,52 \cdot 10^{-3}$	$\bar{S}_{\bar{C}_i} = 0,0073$
6	1,599	$3,46 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$	
7	1,706	$2,64 \cdot 10^{-3}$	$1,52 \cdot 10^{-3}$	

Pe baza parametrilor statistici din tabelele 3 şi 4 şi cu ajutorul relaţiei:

$$t_{exp.} = \frac{|C_i - \bar{C}_i|}{S_{\bar{C}_i}} \leqslant t_{QK} \qquad (9)$$

în care C_i este funcţia practică de determinare şi $\bar{C}_i$ — funcţia de determinare cea mai probabilă în cazul determinării bromului şi bromatului, s-au făcut următoarele verificări:

— dacă între ordonata la origine a dreptei de determinare celei mai probabile şi ordonata la origine a dreptei practice de determinare există o deosebire semnificativă sau întîmplătoare (pentru $E_i = 0$; $Q = 0,05$; $K = 2$; $t_{QK} = 4,30$):

$$t_{exp.}\,(Br_2) = \frac{0,11}{0,026} = 4,20 < 4,30,$$

$$t_{exp.}\,(BrO_3^-) = \frac{0,0126}{0,0073} = 1,8 < 4,30;$$

calculul indică că deosebirea este numai întîmplătoare;

— dacă relaţia (9) îşi păstrează valabilitatea şi pentru valoarea maximă a diferenţei $|C_i - \bar{C}_i|$ din şirul de măsurători:

$$t_{exp.}\,(Br_2) = \frac{0,098}{0,026} = 3,4 < 4,30,$$

$$t_{exp.}\,(BrO_3^-) = \frac{0,014}{0,0073} = 1,97 < 4,30.$$

Rezultatele experimentale dovedesc că determinarea fotocolorimetrică a bromului şi bromatului cu 2,6-diclorfenoldihidroindofenolul se face cu o bună precizie şi permite determinarea unor cantităţi de ordinul a µg substanţă/ml.

Determinarea fotocolorimetrică a bromului şi bromatului utilizînd 2,6-diclorfenoldihidroindofenolul nu este deranjată de anionii şi cationii stabili din punct de vedere redox; împiedică determinarea anionii şi cationii oxidanţi sau reducători, care aduc erori în plus sau în minus.

Bibliografie

1. Tăutu, G., Rev. Chim. **26**, 1975.
2. Hunter, G. şi Goldspink, A. A., Analyst, 79, 1954, p. 467.
3. Turner, W. J., Ind. Eng. Chem. Anal. Edit., **14**, 1942, p. 599.
4. Strenger, V. A. şi Kolthoff, J. M., J. Am. Chem. Soc. **57**, 1935, p. 831.
5. Kretzschmann, F. şi Engst, R., Nahrung, **12/1**, 1968, p. 135.
6. Chapman, J. W. şi Gherwood, R. M., Anal. Chem. **29**, 1957, p. 172.
7. Tamarchenko, L. M. şi Toropova, V. F., Zh. Anal. Khim. **23**, nr. 7, 1968, p. 1 028.
8. Taras, M., Anal. Chem. **19**, 1947, p. 342.
9. Sweeney, O. R. şi Withrow, I. R., Ind. Eng. Chem. 9, 1917, p. 674.
10. Von, P., Pratesi, G. **66**, 1936, p. 215.
11. Berkovic, M. T. şi Luzina, G., S., Betriebslab, **16**, 1950, p. 1 399.
12. Hahn, F. L., Mikrochemie, **17**, 222, 1935; **20**, 1936, p. 236.
13. Goethe, W., Pharmazie, **20**, nr. 5, 1965 prin Chem. Abstr. **61**, 2906e.
14. Deniges, G., Compt. rend. **155**, 1912, p. 721.
15. Deniges, G. şi Chelle, L., Compt. rend. **155, 47**, 1912, p. 988.
16. Guareschi, L., Giorn. Farm. Chim. **61**, 1912, p. 1 392.
17. Wikoff, H. I., Brame, E. şi Brandt, M., Lab. Clin. Med. **24**, 1939, p. 427.
18. Cogan, E., Anal. Chem. **34**, 1962, p. 716.
19. Moreno, F., Martin M. şi Vayreda, Xiran, Inform. Quim. Anal. **21**, nr. 5, 1967, p. 171. prin Chem. Abstr. **68**, 11144 y.
20. Sell, R., Kali Steinsalz **4**, nr. 7, 1965, p. 240.
21. Sell, R., Chem. Ingr. Tech. **37**, nr. 11, 1965, C. A. **64**, 5736h.
22. Ramanauskas, E., Bunikene, L., Sapragoniene, M., Suliuniene, A. şi Zilenaite, M., Zh. Anal. Khim. **24**, nr. 2, 1969, p. 244.
23. Savichev, E. J. şi Matrenkin, V. F., USSR, 199, 487 (Cl. G. oln. C. 01/1) July 13 1967, Appl. Dec. 1 1965.
24. Webb, J. R., (Roy Aircraft Estab. Farmborough Engl. NASA Accension No 6520741 Rept. No RAE-TN-CPM-43, 22 p 1963 Eng.)
25. Fennell, T. R. F. W. şi Webb, J. R., Z. Anal. Chem. **205**, nr. 1, 1964, p. 90.
26. Balatre, P. şi Guyot, A. M., Bull. Soc. Pharm. Lille **2**, 1966, p. 83.
27. Brunner, H. şi Kramer, Ch., B. **17**, 1884, p. 1 863.
28. Weselsky, P. şi Benedikt, R., M. **5**, 1884, p. 612.
29. Nietzki, R., Dietze, A. şi Mackler, H., B. **22**, 1889, p. 3 030.
30. Eichler, H., Fr. **99**, 1934, p. 272.
31. Eichler, H., J. pr. (N.F.) **139**, 1934, p. 113.
32. Welcher, J., Organic Analytical Reagents II 339 New-York, 1947.
33. Macdonald, J. C. şi Joe, J. H., Anal. Chim. Acta **28**, 1963, p. 383.
34. Sudakov, F. P. şi Skvortsova, A. E., Zh. Anal. Khim. **21**, nr. 4, 1966, p. 498.
35. Montesqui, R. şi Puncel, G., An. Espan. **30**, 1932, p. 132.
36. Koremann, I. M., Fr. **103**, 1935, p. 269.
37. Deriges, G., Bull. Soc. Pharm. (Bordeaux) **81**, 1943, p. 5.
38. Hashimi, M. H., Rashid, H. A. şi Ayaz, A. A., Anal. Chem. **36**, nr. 10, 1964, p. 2 028.
39. Silberg, I., Crişan, I. A., Baiulescu, C. şi Ciurea, I. C. Metode fizice în chimia analitică vol. 6 C.D.I.P.C. Bucureşti 1970.

HOREA NAȘCU
PAVEL CORNEA
ALEXANDRU HOSU

Metode de caracterizare a aderenței gelului de silice la suport

D.C.661.183.7:543.544

The method described in the paper is based on the measurement of the weight of the layer detached from the support plate in a series of solvents. The results obtained by applying the method to different chromatographic silicagels are compared with those obtained by means of a mechanical resistance testing method. The method proved to be sensitive and reproductible as it allowed not only to determine the adherence, but also to characterize the efficiency of the binding matter with special reference to gypsum.

Utilizarea ipsosului (gipsului semihidratat) ca liant al stratului subțire cromatografic, aduce după sine cîteva avantaje care fac ca acest material să fie, în prezent, unul dintre cele mai răspîndite [1]. Caracteristicile de separare ale gelului de silice nu sînt esențial modificate de prezența lianților, în afara unor excepții nesemnificative.

În literatura de specialitate există numeroase metode de încercare a eficienței adezivilor (lianților), a lacurilor și a vopselelor standardizate [2—4], însă acestea nu sînt aplicabile decît formal în cazul straturilor subțiri cromatografice. În plus nici una din aceste metode nu poate ilustra comportarea stratului subțire în procesul de developare.

Avîndu-se în vedere natura chimică a suprafețelor în contact (cu grupări silanolice superficiale) ar fi normal, în cazul cînd adeziunea are loc prin legături de hidrogen, ca solvenții polari să micșoreze adeziunea gel de silice — sticlă. De aceea pentru ca metoda GP propusă în lucrarea de față să aibă o largă aplicabilitate autorii au efectuat studii pentru verificarea ei. În acest scop s-au selectat mai mulți solvenți extrași dintr-o serie eluotropă care să acopere aproape întreg domeniul de polarități și, care sînt frecvent utilizați în separările cromatografice. În paralel cu metoda propusă în prezenta lucrare s-a utilizat și o metodă de încercare mecanică (metoda penetrației), propusă recent [5], și căreia i s-au adus cîteva perfecționări.

Studii experimentale

Materiale

Geluri de silice pentru cromatografie, în strat subțire (CSS), comerciale (Camag, Merck) și geluri de silice puse la dispoziție de Centrul de cercetări de chimie analitică Cluj-Napoca (LCCA).

Sticlă optică (Agfa) pe care s-au aplicat straturile subțiri.

Solvenți, reactivi de puritate analitică (Reactivul—București).

Alumina neutră, Merck, utilizată pentru anhidrizări a fost activată prin încălzire la etuvă la 200°C timp de o oră. După răcire, în absența vaporilor de apă, aceasta a fost turnată rapid în coloane de diametru 3,5 cm care au fost închise cu dopuri de cauciuc pînă în momentul utilizării.

Metoda penetrației

Metoda utilizează dispozitivul prezentat în figura 1. Acesta se compune din stativul *A* pe care se montează clema *B* și de care, la o înălțime determinată (20,0 mm) se fixează o greutate *C*, determinată (11,00 g), prevăzută la partea inferioară cu o conicitate (120°) și care este confecționată din oțel inox. Pasta de geluri de silice preparată în mod obișnuit se introduce într-o formă paralelipipedică, confecționată din sticlă *E*, de dimensiuni $30 \times 20 \times 2$ mm. După uscarea acesteia în etuvă la 110°C, 20 de min, aceasta va constitui epruveta de încercare. Se așează epruveta sub corpul *C* la o distanță de 20,0 mm, stabilită cu ajutorul unui corp cilindric din alamă *E* și se deschide manual clema *B*. Prin cădere, corpul *C* lasă pe suprafața gelului de silice din epruvetă o adîncitură circulară, al cărei diametru, măsurat cu ajutorul unui microscop metalografic, cu măsuță mobilă și vernier, contituie o măsură a calității mecanice a stratului. Pe o singură epruvetă se pot efectua 6—10 încercări. Remarcăm că această metodă nu dă nici o informație privind aderența sticlă — adsorbent în prezența sau în absența liantului, ci măsoară doar rezistența, mecanică a stratului de gel de silice.

Metoda GP

Pentru metoda propusă se utilizează ca epruvete plăci de sticlă acoperite cu straturi subțiri de gel de silice pregătite în modul următor: plăcile de $60 \times 21 \times 1{,}1$ mm se curăță în prealabil prin spălare succesivă cu detergent și cu apă caldă, apoi cu un amestec

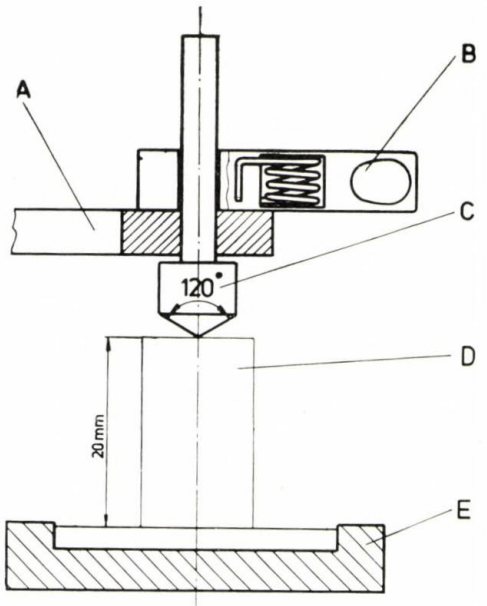


Fig. 1. Dispozitiv pentru măsurarea rezistenței mecanice a straturilor de geluri de silice

cromic 15 min se clătesc cu apă distilată și cu soluție de NaOH 0,1 N, apoi cu apă distilată și în cele din urmă cu alcool metilic. Se usucă în etuvă 15 min la 100°C. Pe aceste plăci cîntărite după uscare și răcire, se aplică straturi subțiri de silicagel de aproximativ 0,3 mm grosime, care apoi se activează la etuvă la 110°C timp de 20 de min. Placa, plus stratul, se cîntăresc din nou, obținîndu-se astfel greutatea stratului subțire aplicat G_i. Placa astfel preparată se imersează apoi vertical într-o cuvă de dimensiuni $20 \times 50 \times 100$ mm conținînd un solvent i în cantitate suficientă pentru ca placa să fie complet acoperită. Se lasă 10 min (timp comparabil cu developarea unei cromatograme) se scoate și se usucă 10 min la 110°C, se cîntărește din nou G_{i1} calculîndu-se apoi pierderea de strat, $G_i - G_{i1}$. Cu ajutorul acestei valori se determină apoi pierderea relativă, $P_i = (G_i - G_{i1})/G_i$, în solventul i, care poate fi exprimată și în procente. Solvenții utilizați sînt: tetraclorură de carbon, benzen, eter etilic, cloroform, n-butanol saturat cu apă, metanol–apă (1:1 v/v), apă, soluție apoasă de clorură de sodiu 1N și acid clorhidric 4N. Acești solvenți au fost selecționați după o serie de încercări preliminare. Butanolul se saturează cu apă deoarece prezența unor cantități mici de apă în butanolul anhidrizat, face ca rezultatele să fie puțin reproductibile.

Suma pierderilor relative, P_i, corespunzătoare solvenților i se numește convențional „grad de pierdere relativă", GP, și constituie o măsură a aderenței stratului subțire respectiv a liantului considerat. În figura 2 se prezintă aspectul caracteristic al unei diagrame ce redă pierderea relativă în funcție de solvent.

Rezultate

Cele două metode de încercare s-au utilizat paralel pentru diverse geluri de silice cromatografice cu liant. Efectuînd patru, respectiv zece probe paralele pe gel de silice G Merck (cu un conținut de 13% gips ca liant) s-a obținut cu ajutorul metodei GP și al penetrației, rezultate prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

REZULTATE COMPARATIVE OBȚINUTE CU AJUTORUL METODELOR GP ȘI AL PENETRAȚIEI ÎN CAZUL GELULUI DE SILICE G-MERCK (13 % GIPS)

Proba nr.	Metoda GP, %	Metoda penetrației, mm
1	496,2	3,4
2	489,8	3,5
3	497,3	3,6
4	494,1	3,4
5	—	3,5
6	—	3,6
7	—	3,5
8	—	3,5
9	—	3,7
10	—	3,6
Media	494,4	3,5
Abaterea standard	3,3	0,03
Eroarea standard (%)	0,7	1,0

În figura 3 se prezintă diagrama obținută cu ajutorul metodei GP în cazul determinărilor din tabelul 1, ca cifre medii ale celor patru determinări. Avîndu-se în

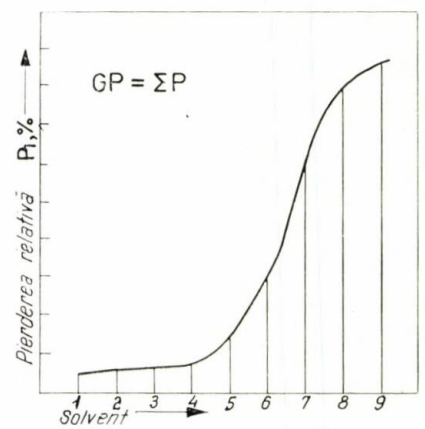


Fig. 2. Aspectul unei diagrame pierdere relativă în funcție de natura solventului:
1 — CCl_4; *2* — C_6H_6; *3* — $(C_2H_5)_2O$; *4* — $CHCl_3$; *5* — C_4H_9OH; *6* — CH_3OH: H_2O (1:1); *7* — H_2O; *8* — NaCl 1N; *9* — HCl 4N.

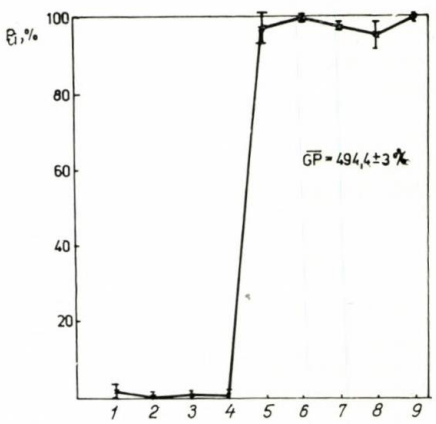


Fig. 3. Diagrama pierdere relativă în cazul gelului de silice G-Merck pe sticlă, în funcție de natura solventului.

vedere reproductibilitatea metodei GP s-a recurs în continuare, în cazul acesteia, la efectuarea unei singure determinări pe o probă dată.

Cu ajutorul metodei propuse s-au putut compara între ele diverse geluri de silice din punct de vedere al aderenţei la placa de sticlă şi a rezistenţei mecanice a straturilor. Astfel în tabelul 2 sînt prezentate încercările efectuate asupra cîtorva sorturi de geluri de silice cu lianţi.

Tabelul 2

DETERMINĂRI EFECTUATE ASUPRA CÎTORVA SORTURI DE GELURI DE SILICE CROMATOGRAFICE PRIN METODA GP ŞI METODA PENETRAŢIEI

Strat	Liant, %	GP %	∅, mm
Gel de silice G-Camag	5	589,6	3,1
Gel de silice RG_2-LCCA	5	718,7	4,5
Gel de silice G-Merck	13	494,4	3,5
Gel de silice RG_1-LCCA	20	488,6	3,6
Gel de silice RG_1-LCCA	20	619,4	2,3
Plăci F_{245}-Merck	—	106,8	—
Gel de silice LCCA cu amidon	3	300,9	1,4

Pentru determinarea sensibilităţii metodelor utilizate s-au testat prin ambele probe din acelaşi gel de silice cromatografic cu conţinuturi diferite din acelaşi liant (gips). Acestea conţineau 5—20% gips semihidratat preparat prin tratament termic în etuvă. Rezultatele obţinute prin cele două metode sînt prezentate în figura 4.

Se observă sensibilitatea mai ridicată a determinării în cazul metodei GP. Avîndu-se în vedere faptul că pierderea maximă se obţine în cazul apei, s-ar părea că metoda poate fi mult simplificată în sensul că să se determine doar gradul de pierdere în cazul apei. Încercările efectuate nu au confirmat însă, aşteptările. Astfel, în tabelul 3 sînt prezentate date comparative ale acestei variante asupra gelului de silice

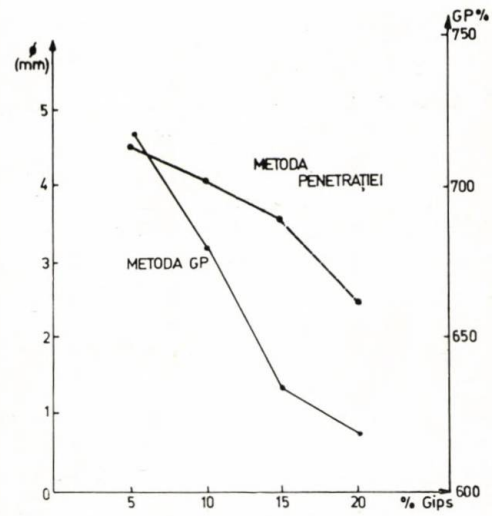


Fig. 4. Rezultate comparative obţinute cu ajutorul metodei GP şi a metodei penetraţiei în cazul aceluiaşi sort de gel de silice dar cu conţinuturi variabile (5—20%) de gips.

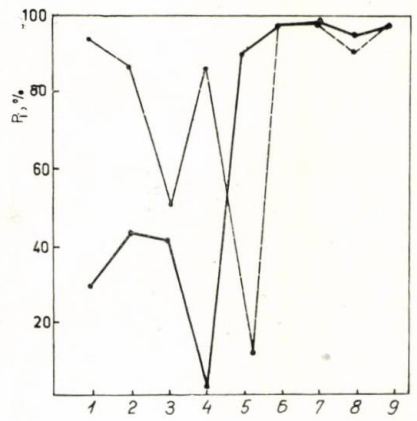


Fig. 5. Rezultate comparative obţinute cu ajutorul metodei GP în cazul a două sorturi diferite de gel de silice G (5% gips) în diferiţii solvenţi:
— — — gel de silice RG_2 — LCCA; ——— gel de silice G — Camag

F_{254} plăci gata preparate (Merck) şi gel de silice RG_2 conţinînd 20% gips (LCCA).

Tabelul 3

REZULTATE OBŢINUTE CU VARIANTA SIMPLIFICATĂ A METODEI GP ASUPRA A DOUĂ SORTURI DE GEL DE SILICE CROMATOGRAFICE

Proba nr.	Plăci gel de silice F_{254} — Merck, %	Gel de silice RGl (20% gips)—LCCA, %
1	99,8	97,2
2	99,2	96,9
3	99,8	97,2
Media	99,6	97,1
Abaterea standard	0,5	0,05
Eroarea standard (%)	0,48	0,05

Rezultatele obţinute în acest caz nu reflectă realitatea, deoarece plăcile cu gel de silice F_{254} (Merck) au o aderenţă şi rezistenţă mecanică extrem de ridicată, fiind cu mult superioare celorlalte geluri de silice prezentate în tabelul 3. În prezenţa apei însă, stratul subţire de pe plăcile Merck s-a desprins aproape complet, probabil datorită curăţirii neadecvate a suprafeţei sticlei. Aşadar este riscant să se utilizeze doar această variantă în cazul comparării plăcilor comerciale. În cazul cînd sticla şi pretratamentul sticlei sînt identice, metoda are o reproductibilitate acceptabilă şi poate fi utilizată (fig. 3 şi tabelul 3).

Comparînd diagramele pierdere relativă — solvent pentru două sorturi diferite de gel de silice G conţinînd fiecare 5% gips, se constată o diferenţă netă între gradele de pierdere, precum şi între alura diagramelor (fig. 5).

Acelaşi lucru se observă şi în cazul a două sorturi de gips preparate în mod diferit (fig. 6)

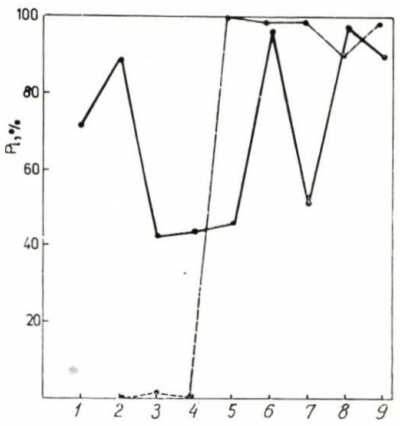


Fig. 6. Rezultate comparative obţinute cu ajutorul metodei GP în cazul a două calităţi de gips adăugate în aceeaşi proporţie în acelaşi gel de silice R (LCCA), în diferiţii solvenţi

— — — gel de silice RG_1 — LCCA
——— gel de silice RG_2 — LCCA

Concluzii

Metoda propusă în prezenta lucrare este indicată pentru studierea, testarea şi caracterizarea lianţilor, a gelului de silice cromatografic cu lianţi, precum şi a plăcilor gata preparate.

În cazul utilizării aceleiaşi calităţi de sticlă (care a suferit un pretratament identic) metoda poate fi folosită şi într-o variantă simplificată, de durată mai scurtă, folosind doar apa.

Faţă de metodele folosite pînă în prezent, această metodă permite determinarea comportării stratului chiar în condiţiile de utilizare practică.

Un dezavantaj al metodei îl constituie timpul relativ mare pentru o determinare.

Bibliografie

1. S t a h l, E., Thin Layer Chromatography, Springer Verlag, Berlin, 1965 p. 20.
2. * * * STAS 2188-51.
3. * * * STAS 3661-65.
4. * * * STAS 2851-72.
5. M ă r u ţ o i u, C., Lucrare de specializare, Facultatea de chimie, Universitatea „Babeş-Bolyai" Cluj, 1972.

brevete

MEDICAMENT DESTINAT TRATAMENTULUI UNOR AFECŢIUNI ALE PIELII

BREVET R.S.R. Nr. 57661

Invenţia se referă la un unguent terapeutic conţinînd ca principii active streptomicină sub formă de heparinat şi hormoni steroizi cortizonici fluoruraţi. Medicamentul are proprietăţi antiinflamatoare, antibacteriene şi anticoagulante foarte eficace în tratamentul unor dermatite. El prezintă avantajul că lărgeşte gama de produse specifice, după gradul de sensibilitate a germenilor faţă de antibiotice.

Dosar. nr.: 60284
Data înregistrării: 20.06.1969
Data publicării: 12.10.1974
Int. Cl.: A 61 k 21/00
Cl.: 30 h, 9/04
C.Z.U.: 615.77

AUTORI:
Ing. Ioan Niţelea
Farm. Ludmila Dorin
Dr. Radu Dimitriu
Farm. Gh. Mihăilescu
Dr. Alexandru Borş

TITULAR:
Institutul de cercetări chimico-farmaceutice
Bucureşti

PROCEDEU DE DEHIDROGENARE A PARAFINELOR LINIARE SUPERIOARE

BREVET R.S.R. Nr. 57759

Invenţia se referă la un procedeu de dehidrogenare a *n*-parafinelor superioare la olefinele corespunzătoare, în prezenţa unui catalizator pe bază de metale din grupa a VIII-a, depuse pe suport. Procedeele cunoscute şi descrise în literatură sînt neeconomice, deoarece utilizează catalizatori cu conţinut mai mare de metal nobil, realizînd conversii de 10%, cu selectivităţi de circa 10%.

În această invenţie, reacţia de dehidrogenare decurge la un timp de contact de 0,1—0,6 s, în prezenţa hidrogenului, în raport molar cu hidrocarbura saturată de 10:1 şi a unui catalizator, ce conţine ca metale active platină şi iridiu 0,2% gr. depuse pe alumină, raportul între platină şi iridiu fiind de 4:1.

Suprafaţa specifică a suportului catalizatorului este de 200 m^2/g şi dimensiunea medie a porilor de 100—300 Å.

Avantajele acestui procedeu sînt:

— realizarea unor catalizatori cu activitate ridicată şi consum redus de metal nobil;

— realizarea de productivităţi mărite pe unitatea de greutate de metal nobil.

Dosar nr.: 69567
Data înregistrării: 27.01.1972
Data publicării: 25.09.1974
Int. Cl.: C 07 b3.00
Cl.: 12 0, 19/00
C.Z.U.: 542.941.8

AUTORI:
Chim. Georgeta Csomontany
Prof. dr. Ioan Nicolescu

TITULAR:
Institutul „PETROCHIM"-Ploieşti

* * *

GEORGE E. BAIULESCU
SILVIU POPESCU

Determinarea polarografică a tebainei

D.C.543.25:547.867.4

A new polarographic method for the determination of thebaine was proposed. The method is based on the reduction of nitro-derivative obtained in the reaction of thebaine with nitric acid.
The polarographic determination was made at — 0.46 and — 0.68 potential values. The determination was also performed in the presence of morphine and heroine.

Tebaina sau paramorfina este un component al opiului, iar importanța acesteia constă în constituția nucleului care servește la semisinteza derivaților activi, necesari în terapeutica medicală. Deși puternic convulsivantă și foarte toxică, prezența tebainei în opiu provoacă îmbunătățirea efectelor respiratorii [1].

Datorită faptului că literatura de specialitate privind analiza cantitativă a tebainei este extrem de limitată, se propune în lucrarea de față o metodă polarografică pentru determinarea componentului menționat.

Principiul metodei

După obținerea nitroderivatului corespunzător prin tratarea tebainei cu HNO_3 concentrat, compusul se supune procesului de depunere, după ce în prealabil soluția a fost adusă la un *p*H puternic alcalin. Acest procedeu a fost folosit și în cazul codeinei [2], respectiv dioninei [3].

Metoda polarografică aplicată a dus la rezultate concludente, avînd avantajul unei bune reproductibilități, nefiind necesară o prelucrare specială, iar determinarea putînd fi socotită extrem de economică, rapidă și exactă.

Impurități ca morfina și heroina, nu împiedică sau nu influențează mersul analizei, astfel că reducerea nitroderivatului obținut se desfășoară în condiții optime de înregistrare.

Reactivi

— Acid azotic concentrat p.a.
— NH_4OH soluție 1:1
— NH_4OH soluție concentrată p.a.
— Soluție gelatină 0,5%
— Soluție standard de tebainã p.a.

Soluția standard de tebainã

Se cîntărește 0,1 g tebainã p.a. și se introduce într-un balon cotat de 100 ml. După o ușoară umectare se adaugă 10 ml HNO_3 concentrat, lăsînd să se dizolve în totalitate, apoi se aduce la semn cu apă distilată și se omogenizează bine (1 ml soluție etalon = 1 mg tebainã).

Aparatura

Determinările au fost efectuate la polarograful LP 60, avînd drept anexă un înregistrator tip Sefram-Graphispot cu sensibilitatea maximă 0,25 μA.

La bornele înregistratorului Sefram s-a legat un condensator electrolitic de 500 μ F, capacitate necesară la micșorarea oscilațiilor de curent în perioada de formare și de desprindere a picăturilor de mercur.

S-a folosit drept electrod picător o capilară de 0,07 mm, stabilindu-se viteza de curgere a mercurului la o picătură în 3 s [4].

Modul de lucru

Se cîntărește circa 0,1 g probă și se introduce într-un balon cotat de 100 ml, se adaugă 10 ml HNO_3 concentrat pentru dizolvare, iar după ce soluția a devenit foarte clară se aduce la semn cu apă distilată. Se agită puternic de cîteva ori, iar după omogenizare se pipetează 5 ml soluție, care se introduce într-un balon cotat de 50 ml. În prezența hîrtiei indicatoare, Roșu de Congo, se neutralizează cu NH_4OH 1:1 pînă cînd hîrtia albastră (în mediu acid) virează spre culoarea inițială roșie (în mediu bazic).

Se adaugă un exces de 5 ml soluție NH_4OH concentrat și 1 ml soluție gelatină 0,5%, agitîndu-se după fiecare reactiv introdus în probă. Se aduce la semn cu apă distilată și se omogenizează bine.

Fie imediat sau în decurs de 24 de ore și după o prealabilă barbotare cu gaz metan timp de 30 min, se polarografiază la potențialele cuprinse între —0,46 și —0,68 V.

Probele se înregistrează în raport cu un etalon prelucrat în condiții similare.

Formula după care se calculează rezultatele determinărilor este dată de raportul:

$$\% C = \frac{I_p \cdot C_{et}}{I_{et} \cdot G} \cdot 100$$

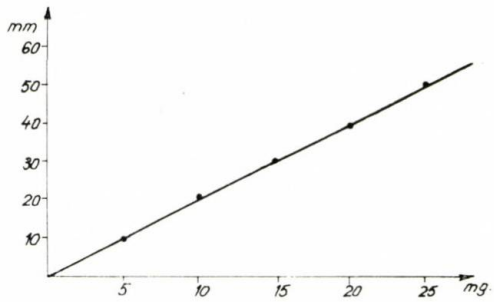


Fig. 1. Curba liniară de calibrare polarografică a tebainei.

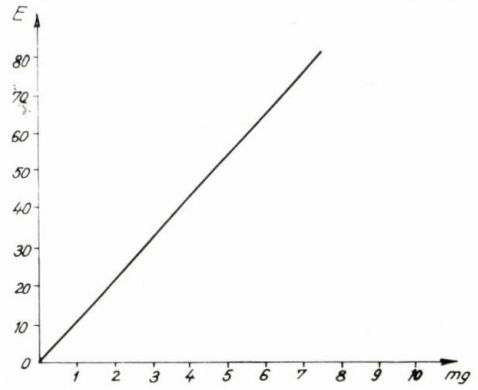


Fig. 2. Curba de calibrare colorimetrică a tebainei: 1 ml soluție-etalon = 1 mg tebaină

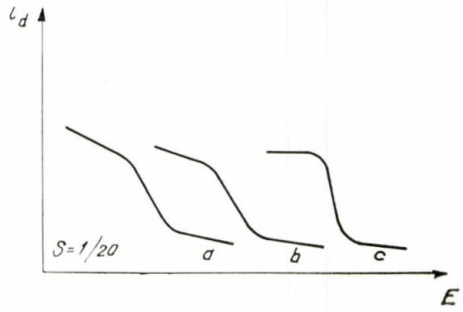


Fig. 3. Curbele polarografice comparative: *a* — tebaina; *b* — dionina; *c* — codeina.

în care:

C este concentrația probei;
I_p — înălțimea treptei probei, mm;
I_{et} — înățimea treptei etalonului, mm;
C_{et} — concentrația etalonului, mg/ml;
G — greutatea probei luată în lucru, g.

Concluzii

1. Metoda este reproductibilă, iar rezultatele nu au prezentat erori care să depășească $\pm$ 3 %. De altfel, acest lucru este confirmat atît de curbele de etalonare, ale căror înălțimi respectă proporționalitatea corespunzătoare, fapt care reiese din curba liniară trasată (fig. 1), cît și din determinările tebainei din probe sintetice, prin metoda polarografică și comparativ colorimetrică.

2. Metoda colorimetrică prezintă o curbă liniară tipică și s-a aplicat chiar pe probele prelucrate pentru înregistrarea polarografică, creînd astfel avantajul verificării rezultatelor prin ambele metode în același mediu.

Determinările s-au efectuat la un fotocolorimetru Pulfrich-Zeiss cu dispozitiv de citire automată Elfo, folosind cuva de 1 cm și filtru violet a cărui lungime de undă este $\lambda = 450$ nm (fig. 2).

Metoda colorimetrică nu este specifică și deci nu se poate aplica decît în cazul determinării tebainei ca atare existentă în cantități mici.

3. Impurități ca morfina și heroina nu deranjează mersul determinării polarografice. Dar spre deosebire de acestea, dionina și codeina împiedică înregistrarea tebainei, curbele reprezentînd o însumare a componenților menționați.

Determinări comparative (fig. 3) au condus la ideea că în special treptele polarografice ale codeinei sînt foarte bine configurate.

4. Complicarea metodologiei prin adăugarea unor reactivi cu tendința de a intensifica activitatea grupărilor polarografice, nu au adus modificări esențiale. De exemplu, după excesul de NH_4OH concentrat adăugat, s-a introdus 1 ml soluție camfor 1% în alcool metilic, drept agent reducător, înregistrările obținute în acest mediu, au dus la curbe polarografice aproape identice.

5. Prin înregistrare la diferite intervale de timp, s-au obținut curbe similare, iar în 48 de ore nu s-a constatat nici o modificare asupra înălțimii treptelor, ea rămînînd constantă în tot acest interval.

Bibliografie

1. * * * Farmacologie, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1964, p. 88.
2. Baiulescu, G. și Popescu, S., Rev. de Chim., **24**, Nr. 4, 1973, p. 299.
3. Baiulescu, G. și Popescu, S., Rev. Chim., **25**, nr. 3, 1975, p. 253
4. Zugrăvescu, P. Gh., Rev. Chim., **15**, 1964, p. 298.

* * *

VALERIA TEODORESCU
CONSTANTIN TOMA
TEODOR I. DECEANU

Analiza compoziției și structurii unor alchilfenoli

D.C.543.544:547.563.1

The results are given of the studies carried out by the authors in order to work out an original method for separating by thin-layer chromatography and characterizing by infra-red absorption spectroscopy some alkylphenols synthesized in laboratory and industrially. The method offers the possibility of analysing with higher accuracy the alkylphenols used as a raw material for producing some admixtures for lubricants and some detergents.

Produsul de reacție care rezultă de la alchilarea fenolului cu olefine se caracterizează în mod curent prin determinarea indicelui de hidroxil, a greutății moleculare și a conținutului de fenol nereacționat.

Cîteva lucrări de specialitate abordează analiza alchilfenolilor prin cromatografie în strat subțire (C.S.S.)[1—7]. Pentru identificarea produșilor de reacție ai fenolului cu octene se determină spectrele de absorbție în infraroșu și greutățile moleculare ale unor fracțiuni distilate [8]. Într-o lucrare recentă controlul sintezei nonilfenolilor se urmărește prin cuplarea C.S.S. cu spectroscopia în I.R. [9].

Identificarea alchilfenolilor se bazează pe faptul că frecvența vibrațiilor de deformație, în afara planului, a atomilor de hidrogen nesubstituiți este dependentă de numărul și poziția substituenților din nucleu și practic independentă de natura substituenților [10,11].

Lucrarea de față cuprinde rezultatele cercetărilor prin C.S.S. și I.R. ale compoziției și structurii alchilfenolilor sintetizați în laborator și industrial și a unor fracțiuni rezultate la distilarea unui octilfenol tehnic.

Produsele analizate și condițiile de lucru în C.S.S. și în I.R. sînt rezumate în tabelul 1.

Separarea calitativă, prin C.S.S., a probelor 1—24 din tabelul 1 este redată prin imaginea fotografiată a cromatogramelor 1—7 din figura 1.

Cromatograma 1 reprezintă separarea comparativă a probelor 1—3 cu sistemul de solvenți I, eter de petrol: cloroform, iar ca indicator AFM. Se observă separarea a șapte componenți. Dintre aceștia, după cum este cunoscut, monoalchilfenolii se absorb mai puternic pe adsorbant și se găsesc aproape de linia de start. Cu cît gradul de substituție în nucleul benzenic crește, capacitatea de reținere pe adsorbant a componentului scade și deci fenolii poli-substituiți vor fi deplasați mai aproape de front, vor avea valori R_F mai mari. (Valoarea R_F = raportul dintre distanța de la linia de start la mijlocul petei componentului/distanța de la start la frontul solventului). Componenții de lîngă front sînt hidrocarburi nereacționate, restul componenților fiind toți mono-și dialchilfenoli, așa după cum se va constata ulterior.

În cromatograma 2, alături de cele trei probe de mai sus, aplicate pe start, în linie, pe locurile 1 și 2 se supune separării o probă de olefine Merck, 1 octene și octene tehnice (dimerul izobutenei) care constituie alături de fenol, materia primă la sinteza alchilfenolilor. Se constată că 1-octena Merck este un produs pur, iar dimerul izobutenei este un amestec complex de hidrocarburi. Așa se explică formarea în cursul sintezei în afară de produșii principali în cantități mai mari, și a o serie de alchilfenoli în cantități mici care posibil că diferă atît

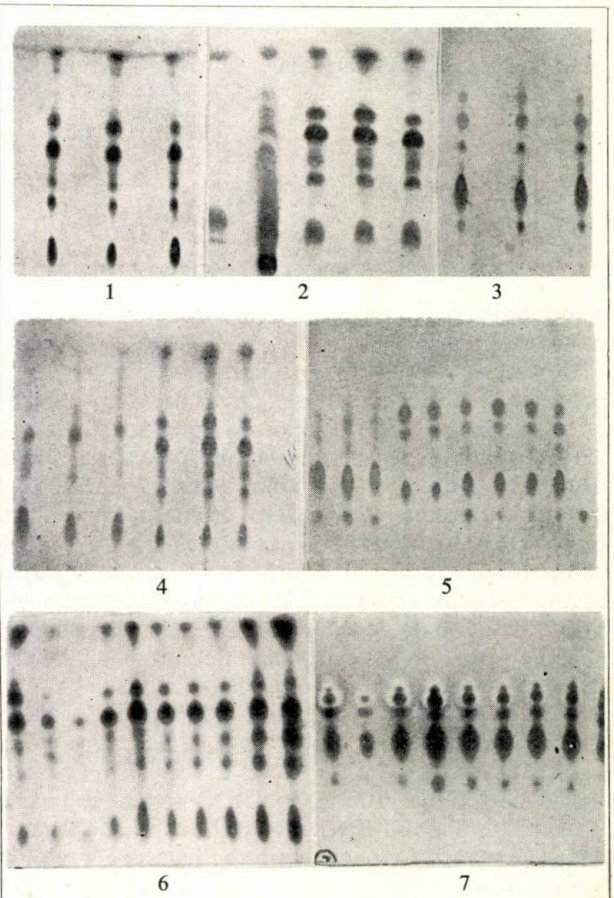


Fig. 1. Cromatogramele probelor de alchilfenoli analizate

Tabelul 1

ALCHILFENOLI ANALIZAȚI PRIN C.S.S. ȘI ÎN IR.

Nr. probei	Probe analizate	Condiții de lucru		
		cromatografie pe strat subțire		spectroscopie în IR
		calitativ	preparativ	
1	Octilfenol distilat 235—330°C	—gel de silice Merck GF_{254}, plăci 0,25 mm. 1/2 h la 110°C.	—gel de silice Merck GF_{254}+366, 0,75 mm 1 h la 110°C	—aparat UR-20, Carl Zeiss-Yena viteza de înregistrare = 64 cm^{-1}/min. programul de fantă = 4
2	Octilfenol tehnic			
3	Octilfenol distilat 250—330°C			
4	1-Octenă Merck	—probe diluate 5—10%, în ciclohexan	—probe diluate 30—50%, în ciclohexan	—domeniul: 700—1000 cm^{-1} soluții 5% în ciclohexan, cuve de grosime 0,1 mm cu ferestre de clorură de sodiu
5	Octene tehnice (dimerul izobutenei)			
6	Alchilfenol (nonilfenol)	—developanți sistemul I eter de petrol/cloroform (1:1,V/V); 12 și 17 cm. sistemul II ciclohexan/cloroform/trietilamină-TEA- (10:8:2, V/V); 17 cm.	—developanți sistemul I eter de petrol/cloroform (1:1, V/V) 12 și 2×17 cm	—domeniul: 1600—2000 cm^{-1} soluții 10% în tetraclorură de carbon, cuve de grosime 1 mm
7	Nonilfenol			
8	Dodecilfenol			
9—14	Diverse șarje de octilifenoli sintetizați în laborator			
15	Fenol	—revelare: sub lumină U.V. indicatori: acid fosfomolibdenic (AFM) și *p*-nitrobenzendiazoniutetrafluoroborat (PNBDTFB).	—se separă 17 zone de componenți. Se delimitează sub lumină UV, se detașează de pe placă, se transvazează în coloniță. Se eluează componenții în alcool : benzen (1:1), se distilă eluentul, se separă 7 componente și se înregistrează în I.R.	
16—24	Fracțiuni distilate din proba 2			

prin lungimea catenei, cît și prin modul de substituție în nucleul benzenic.

Cromatograma 4 redă separarea comparativă a probelor 1—3 de octilfenoli discutate, a unei probe de alchilfenol a cărei sinteză nu se cunoaște (nonilfenol), a unei probe de nonilfenol și a alteia de dodecilfenol, probele 6—8, și care ocupă locurile 1—3 în cromatograma 4. Această cromatogramă arată în mod cert deosebirile de compoziție între probele comparate. Primele trei probe din cromatogramă, nonil, respectiv dodecilfenolii conțin mai puțină olefină nereacționată, o cantitate mică de dialchilfenoli și o cantitate mult mai mare de monoalchilfenoli, față de probele de alchilfenoli.

Din cromatograma 5 reiese că folosind pentru developare sistemul II de solvenți, ciclohexan: cloroform: TEA și pentru revelare PNBDTFB, (*p*-nitrobenzendiazoniutetrafluoroborat) se separă din toate probele 9-14 fenolul nereacționat. Locul 10 în cromatogramă îl ocupă fenolul ca atare, luat drept etalon.

Cromatogramele 6 și 7 arată compoziția unor fracțiuni de octilfenoli obținute prin distilarea probei de 2 alchilfenol tehnic. Se observă o diferențiere cantitativă între diferiții componenți ai fracțiunilor.

★

În tabelul 1 se arată condițiile de lucru pentru separarea preparativă a probei 2 de octilfenol tehnic. Sub lumină UV la 254 și 366 nm se observă 17 zone de componenți care prezintă fluorescențe diferite astfel că se pot delimita și detașa separat de pe placa cromatografică. Zonele de adsorbant cu componenți se transvazează separat în coloniță, se eluează componenții cu amestec alcool: benzen (1:1), repetat în baloane Erlenmeyer a 50 ml tarate. După distilarea eluentului se evaluează procentual componenții.

Cele 17 zone de componenți s-au numerotat începînd de la front spre start. Zona 1 de lîngă front care nu reacționează cu PNBDTFB și care în IR absoarbe în domeniul olefinelor se identifică a fi hidrocarburi nereacționate și reprezintă 6—7% din probă.

Dintre celelalte zone de componenți numai patru sînt în cantități mai mari și anume, zonele 6, 8, 14 și 15. Zonele 6 și 8 identificate ca dialchilfenoli reprezintă 25% din produs, iar zonele 14 și 15 de lîngă start, monoalchilfenol, constituie 45% din produsul analizat.

Celelalte zone de componenţi sînt în cantităţi mici, între 1—3,3% şi care însumează 18—20% din probă.

Conţinutul de fenol nereacţionat se evaluează la 1—3%.

Confirmarea prezenţei amestecului de mono- şi dialchilifenoli în proba analizată, precum şi stabilirea modului de substituţie a radicalilor alchil în nucleul benzenic se realizează cu ajutorul spectroscopiei de absorbţie în I.R.

În figura 2 sînt reprezentate spectrele de absorbţie ale octilfenolului tehnic (proba 2) şi a zonelor de substanţe 6, 8, 14 şi 15 separate prin C.S.S. din această probă. Spectrele s-au înregistrat numai în domeniul vibraţiilor de deformaţie în afara planului, ale atomilor de hidrogen nesubstituiţi în nucleul benzenic şi în domeniul armonicilor şi a benzilor de combinaţie corespunzătoare. După cum rezultă din spectrul alchilfenolului nu putem decide cu certitudine tipul de substituţie al radicalului alchil în nucleul aromatic, presupunînd numai prezenţa unui amestec de mono- şi dialchilfenoli.

Se observă că între spectrele zonelor 6 şi 8 pe de o parte şi ale zonelor 14 şi 15 pe de altă parte, nu există deosebiri importante. În spectrele componenţilor din zonele 6 şi 8, apare o bandă de absorbţie intensă situată la 815 cm^{-1} corespunzătoare vibraţiei de deformaţie a doi atomi de hidrogen adiacenţi şi o a doua bandă, mai puţin intensă, la 880 cm^{-1} datorită vibraţiei unui singur atom de hidrogen. Aceste constatări evidenţiază existenţa unui dialchilfenol. Prezenţa benzilor de absorbţie la 1745 cm^{-1} şi 1860 cm^{-1} însoţite de o absorbţie mai slabă la 1820 cm^{-1} confirmă structura de 2,4-dialchilfenol.

În spectrele de absorbţie ale zonelor 14 şi 15, în domeniul 700—1000 cm^{-1}, apare o singură bandă de absorbţie intensă situată la 820 cm^{-1} care se atribuie prezenţei unui monoalchilfenol. Deoarece în domeniul 1660—2000 cm^{-1} apar două benzi de intensitate diferită la 1760 cm^{-1} şi la 1880 cm^{-1}, ultima fiind aproximativ dublă ca intensitate faţă de prima, se confirmă prezenţa unui *p*-alchilfenol.

Deosebirea între cei doi 2,4-dialchilfenoli (zonele 6 şi 8) şi între cei doi *p*-alchilfenoli (zonele 14 şi 15) se manifestă în tipurile de radicali alchilici de pe nucleul benzenic.

În cazul celorlalţi componenţi, alchilfenoli, din zonele separate nu s-au putut obţine rezultate concludente datorită cantităţilor mici de substanţe.

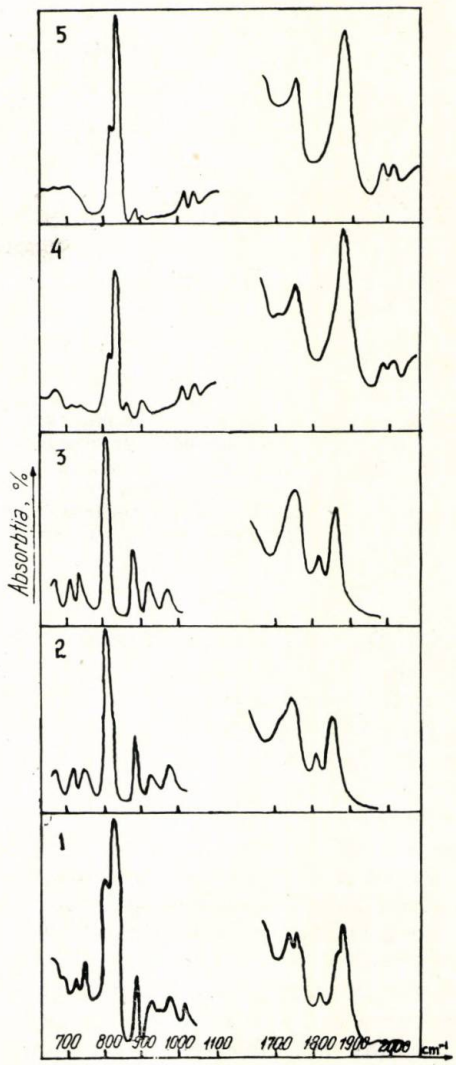


Fig. 2. Spectrele de absorbţie în infraroşu:
1 — octilfenolul tehnic; *2*, *3*, *4* şi *5* — zonele de substanţe 6, 8, 14 şi 15 separate prin C.S.S. din octilfenolul tehnic.

Concluzii

Produsul de reacţie rezultat la alchilarea fenolului cu olefine este un amestec de alchilfenoli, olefine şi fenol nereacţionat. În majoritate, 45%, se găsesc *p*-alchilfenolii; dialchilfenolii formează circa 25% din produs, iar ceilalţi alchilfenoli sînt în cantităţi mici, suma lor reprezentînd totuşi circa 18—20%.

Din cromatograma unor probe de octil, nonil şi dialchilfenoli reiese cu certitudine deosebirea de compoziţie între probele comparate.

Experimentările efectuate au condus la stabilirea unei tehnici originale de separare prin C.S.S. şi caracterizare în I.R. care poate fi aplicată la analiza alchilfenolilor C_4—C_{12}. Alchilfenolii cercetaţi, fiind materii prime la sinteza aditivilor pentru uleiurile de motoare şi în industria detergenţilor, se consideră că tehnica descrisă mai sus dă posibilitatea măririi gradului de exigenţă în selectarea materiilor prime pentru a obţine aditivi şi detergenţi de calitate superioară.

Bibliografie

1. Zubkov, N. D., Turskii, I. I., Ghenkin, V. I. şi Kliucikо, G. V., Himia i tehnolog. topliv i masel, **8**, 1964, p. 60.
2. Vitca, V., Zaharia, M. şi Yohan, F., Rev. chim. **17**, nr. 7, 1966, p. 425.
3. Diamond, P. G., J. Chromatog. **32**, nr. 2, 1968, p. 419.
4. Amos, R., J. Inst. Petrol, **54**, nr. 529, 1968, p. 9.
5. Chafetz, L., Kay, A. I. şi Schriftman, H., J. Chromatog. **35**, nr. 4, 1968, p. 567.
6. Graham, R. J. T., Bark, L. S. şi Daly, J., J. Chromatog. **33**, nr. 1, 1968, p. 107.
7. Zakupra, V. A. şi Dobroi, V. S., Neftepererabotka i Neftehimia nr. 7, 1970, p. 40.
8. Munteanu, I., Halus, M., Teodorescu, V. şi Aldescu, S., Chim. Analit. nr. 2, 1972, p. 140.
9. Daradics, L. şi Jianu, I., Rev. Chim. **24**, nr. 4, 1974, p. 319.
10. Green, J. H. S., Harrison, D. J. şi Kynaston, W., Spectrochim. Acta, **27** , A, 1972, p. 2199.
11. Green, J. H. S., Harrison, D. J. şi Kynaston, W., Spectrochim. Acta, **28** A, 1972, p. 33.

* * *

FELICIA SĂNDESCU

Determinarea turbidității apei

D.C.543.3

Starting from the importance of the quality of demineralised water for the synthetic fibre industry, the author reviews the data available in the relevant literature and suggests an original method for determining the turbidity of water, based on the utilization of a new gauge and of photocolorimetry as working technique. As a function of the working conditions, the method can be used for the characterization of both demineralised and raw water.

Turbiditatea apei este determinată de substanțe în suspensie, ca: argilă, nămol, materii organice fin divizate, microorganisme [1], sau de substanțe organice dizolvate coloidal [2]. Apele de suprafață conțin particule de șlam, acid silicic, hidroxid de fier și aluminiu, coloizi organici, iar apele de adîncime săruri minerale nesolvite [1, 3].

Literatura de specialitate descrie o serie întreagă de metode pentru aprecierea turbidității, rezultatele fiind interpretate de asemenea în mod diferit, în funcție de condițiile de lucru utilizate. În „Ausgewählte Methoden der Wasseruntersuchung" [1] se descrie o metodă vizuală, bazată pe utilizarea tuburilor colorimetrice standardizate, dar și o metodă fotometrică bazată pe utilizarea unui fotometru sau nefelometru. Metoda utilizează etaloane de SiO_2, iar rezultatele se exprimă în mg/l SiO_2. În lucrarea [2] se descrie o metodă bazată pe utilizarea turbidimetrului candelă (pentru turbidități mari), menționîndu-se că pentru turbidități mici este necesară utilizarea unei metode fotometrice. Rezultatele se exprimă în unități de turbiditate, corelate cu înălțimea probei, în centimetri, la care nu mai este vizibilă o flacără-standard așezată sub tubul colorimetric. Alte lucrări [4, 6, 7] descriu metode ce utilizează comparația (vizuală sau fotometrică) față de etaloane pe bază de Kieselgur sau caolin, rezultatele exprimîndu-se în grade de turbiditate (un grad de turbiditate reprezentînd tulbureala produsă de 1 mg caolin în suspensie într-un litru de apă distilată).

În alte lucrări [6, 9] se descrie metoda picăturilor de mastix. Soluția de mastix este un extract alcoolic obținut la 70°C din rășina naturală cu același nume. Turbiditatea probei se corelează cu numărul de picături de soluție ce trebuie adăugate în proba de analizat, pentru a se ajunge la turbiditatea probei-martor.

Problema etaloanelor de turbiditate este încă deschisă, rămînînd de rezolvat chestiunile legate de stabilitatea în timp. Etaloanele pe bază de Kieselgur de exemplu, se conservă prin adăugare de $HgCl_2$ soluție saturată (1 ml la 1000 ml suspensie-etalon).

În lucrarea [5] se propune un etalon din sfărîmituri de sticlă „Jenatherm", preparat după cum urmează: peste sticla sfărîmată se adaugă circa 200 ml apă distilată și se agită puternic. Se filtrează suspensia obținută prin vată, realizîndu-se astfel o separare a particulelor mai mari și suspensia rămasă se lasă la decantat circa o oră. Stratul de deasupra se sifonează, colectîndu-se separat. Se repetă operația de mai multe ori, pînă cînd se obține o suspensie suficient de stabilă.

Se adaugă apoi o anumită cantitate de apă distilată, astfel încît să se obțină un etalon de turbiditate comparabil cu etaloanele clasice. Comparația se face cu ajutorul unui fotometru Pulfrich sau cu ajutorul fotocolorimetrului spectral, Spekol.

Etalonul astfel obținut se utilizează cu succes pentru determinarea turbidităților mici.

Aparatele moderne (de exemplu fotocolorimetrele Spekol) sînt dotate cu etaloane de turbiditate din sticlă mată. Pentru a putea fi utilizate la determinări cantitative, aceste etaloane trebuie la rîndul lor etalonate în funcție de un etalon clasic (de exemplu cu sulfat de bariu).

În general, literatura de specialitate se referă la caracterizarea apei potabile [1, 2, 4, 7], sau la caracterizarea apei utilizate în scopuri farmaceutice [5].

Problema caracterizării apei demineralizate utilizate în diferite procese tehnologice (cu excepția cazanelor de abur) nu este reglementată prin metode standardizate.

În cele ce urmează ne propunem caracterizarea (din punctul de vedere al turbidității) a apei demineralizate utilizate în industria de fire și fibre sintetice. Această industrie reclamă utilizarea unei ape cu un grad înalt de demineralizare (conductivitate maximă 1 $\mu s. cm.^{-1}$) și foarte limpede (practic zero grade de turbiditate).

Condiții de lucru. Rezultate

Fiind vorba de valori mici ale turbidității s-a renunțat de la început la metodele vizuale. S-a adoptat o metodă de lucru simplă și rapidă (care poate fi

utilizată cu succes şi ca metodă de rutină), bazată în principiu pe citirea absorbţiei probei de apă pe un galvanometru cu spot luminos, tip „Multiflex", cuplat cu un fotocolorimetru „Lange".

Pentru a elimina problemele legate de stabilitatea etaloanelor în timp, s-a procedat la calibrarea prealabilă a aparatului cu etaloane proaspăt preparate, citirile probelor efectuîndu-se ulterior prin comparaţie faţă de curba de etalonare. Au fost preparate trei tipuri de etaloane utilizînd:

1. Caolin.
2. Reziduu obţinut la evaporarea unor probe de apă de aceeaşi natură cu probele de analizat.
3. Particule de substanţă-etalon de 11 μ, livrate de firma Coulter Electronics Ldt.

Pentru a obţine o suspensie suficient de stabilă, pentru primele două etaloane s-a procedat în felul următor: s-a mojarat bine substanţa, s-a uscat circa o oră la 100°C, după care s-a separat prin sitare fracţiunea mai mică de 60 μ. S-a adăugat apoi apă distilată. Suspensia obţinută s-a agitat puternic într-o pîlnie de separare, după care s-a lăsat la decantat 24 de ore. S-a înlăturat sedimentul depus, supernatantul colectîndu-se separat. S-a repetat operaţia de cîteva ori, obţinîndu-se o suspensie suficient de stabilă, căreia i s-a determinat cantitatea totală de substanţe în suspensie (prin filtrare pe hîrtie cantitativă bandă albastră). Din etalonul astfel obţinut au rezultat apoi diluţiile corespunzătoare, trasîndu-se curbele de etalonare.

S-au preparat mai multe etaloane de acest fel, apoi curbele cele mai probabile s-au calculat prin metoda celor mai mici pătrate. S-au obţinut astfel ecuaţiile:

$y = 1{,}64\,x + 1{,}21$ în cazul etalonului 1;

$y = 1{,}56\,x - 0{,}54$ în cazul etalonului 2.

Pentru concentraţii de suspensii relativ mari (peste 30 mg/l) citirile în cazul primelor două etaloane au fost evident afectate de erori, din cauza tendinţei de sedimentare a suspensiei.

Din acest motiv s-a procedat la prepararea etalonului 3, pe bază de particule de 11 μ, care în apă distilată formează o suspensie mai stabilă în timp.

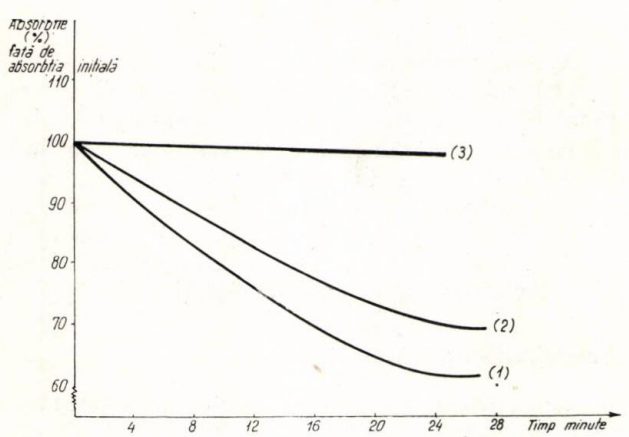


Fig. 1. Stabilitatea în timp a suspensiilor:
1 — suspensii cu caolin; *2* — suspensii cu reziduu obţinut la evaporare; *3* — suspensii cu particule-etalon de 11μ.

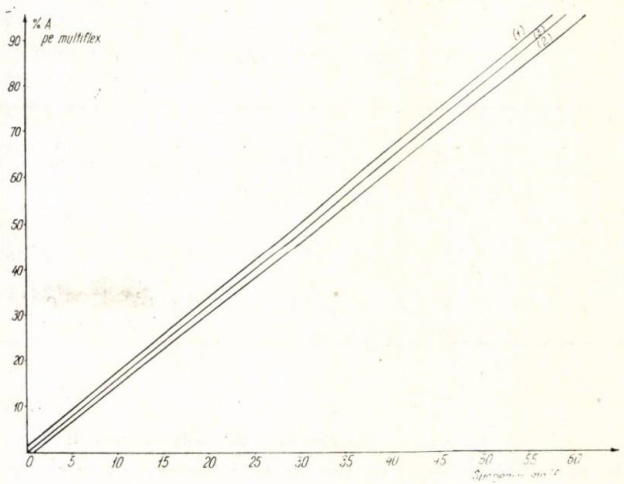


Fig. 2. Reprezentarea comparativă a celor trei curbe-etalon:
1 — $y = 1{,}64x + 1{,}21$; $r = 0{,}83$; *2* — $y = 1{,}56x - 0{,}54$; $r = 0{,}93$; *3* — $y = 1{,}61x + 0{,}34$; $r = 0{,}98$.

În figura 1 se prezintă stabilitatea acestei suspensii comparativ cu stabilitatea primelor două suspensii, pentru concentraţii apropiate (circa 50 mg/l). Stabilitatea etalonului 3 este incomparabil mai bună faţă de a celorlalte două etaloane.

Curba cea mai probabilă în cazul etalonului 3 — calculată prin metoda celor mai mici pătrate — este de forma:

$$y = 1{,}61x + 0{,}34$$

Discuţii

Valorile ordonatelor la origine pe axa y obţinute în calcul în cazul tuturor etaloanelor nu au nici o semnificaţie din punctul de vedere al metodei, deoarece citirile s-au efectuat prin comparaţie cu aceeaşi apă distilată cu care au fost preparate şi etaloanele. Se poate presupune că ele se datoresc în exclusivitate erorilor de analiză (erori legate de prepararea suspensiilor, de stabilitatea acestora în timp etc.).

În figura 2 se dau comparativ cele trei drepte-etalon. Comparînd coeficienţii r se observă că cea mai puternică corelaţie s-a obţinut în cazul etalonului 3; acest lucru era de aşteptat, dat fiind faptul că erorile legate de stabilitatea suspensiilor au fost în acest caz mult mai mici.

Întrucît determinările s-au efectuat prin metoda turbidimetrică, s-a verificat de asemenea şi culoarea probelor de analizat. Aceasta s-a determinat după filtrarea probelor, prin creuzet G_4 şi hîrtie de filtru bandă albastră, utilizînd scara platină—cobalt, transpusă pe galvanometru.

Urmărirea acestor probe s-a făcut pe o perioadă mai mare de timp (circa 2 ani), pentru a se verifica dacă există variaţii de culoare de la o perioadă la alta, în funcţie de anotimp, precipitaţii, impurificări din diverse surse etc. Pe perioada de timp examinată nu s-au observat nici un fel de variaţii de culoare, obţinîndu-se în mod constant (după filtrarea suspensiilor) o apă practic incoloră (0—2 unităţi APHA).

Tabelul 1

CALCULUL PARAMETRILOR STATISTICI AI METODEI DE DETERMINARE A TURBIDITĂȚII PENTRU DOMENIUL 0—60 GRADE DE TURBIDITATE

Nr. probei	Nr. de determinări	Media aritmetică $\bar{X}$	Dispersia de selecție S^2	Abaterea medie pătratică S	Abaterea medie a mediei de selecție $S_{\bar{x}}$	Coeficient de variație $C\%$	Interval de încredere pentru valoarea medie	Interval de încredere pentru valori individuale.
1	15	10,55	0,151	0,388	0,101	3,67	10,33—10,77	9,72—11,38
2	15	11,10	0,143	0,378	0,097	3,40	10,89—11,31	10,29—11,91

Tabelul 2

VERIFICAREA DATELOR COMPARATIVE CU AJUTORUL TESTULUI STUDENT

Nr. probei	Nr. de determinări	Media $\bar{X}$ după (1)	Media $\bar{X}_2$ după (3)	S_1^2	S_2^2	t	$t\alpha = 0{,}05;\ k = 2$
1	2	5,10	5,75	0,183	0,125	1,66	
2	2	14,42	15,25	0,0644	0,135	0,84	
3	2	30,35	31,40	0,406	0,320	1,76	4,303
4	2	49,05	50,30	0,844	0,720	1,41	
5	2	57,45	58,70	0,125	0,181	3,20	

Se poate deci aprecia că metoda turbidimetrică este adecvată pentru determinarea turbidității apei demineralizate avînd ca sursă apa de Bistrița.

În cazul probelor colorate, determinările se pot efectua utilizînd un filtru adecvat pentru anularea efectului de culoare; de exemplu pentru apa slab gălbuie se poate utiliza un filtru verde.

Verificarea metodei

Deoarece în cazul etalonului 3, s-a obținut coeficientul de corelație maxim, s-a luat de bază curba *3*. Cu ajutorul acestei curbe s-a efectuat un număr de determinări, în scopul verificării preciziei metodei (tabelul 1).

De asemenea s-a verificat dacă se poate aplica pentru curba *3* noțiunea de grad de turbiditate în accepția stabilită [4]. În acest scop s-au efectuat determinări pe întreg domeniul, utilizînd în mod comparativ curbele *1* și *3* și s-a verificat cu ajutorul testului Student dacă între aceste determinări există sau nu diferențe semnificative.

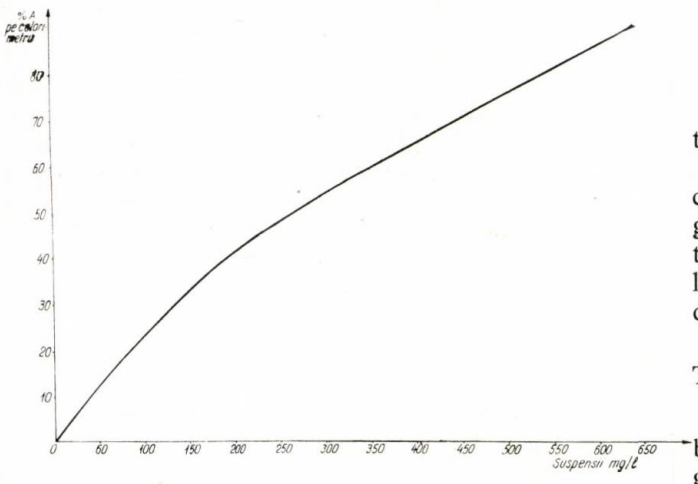


Fig. 3. Curba de etalonare pentru determinarea turbidității apei brute.

S-au obținut date conform tabelului 2.

Testul t s-a calculat cu formula: $t = \dfrac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{S\sqrt{\dfrac{1}{p} + \dfrac{1}{r}}}$,

care urmează o lege Student cu $p + r - 2$ grade de libertate [10]

Notațiile folosite au următoarele semnificații:

t este testul Student;

p — numărul de determinări pentru media $\bar{X}_1$;

r — numărul de determinări pentru media $\bar{X}_2$;

$\bar{X}_1$ — media determinărilor conform curbei *1*;

$\bar{X}_2$ — media determinărilor conform curbei *3*;

$$S = \sqrt{\frac{(p-1)\,S_1^2 + (r-1)\,S_2^2}{p + r - 2}}$$

S_1^2 — dispersia determinărilor după curba *1*;

S_2^2 — dispersia determinărilor după curba *3*.

În prealabil s-a făcut o verificare a dispersiilor după testul Fischer, pentru a demonstra omogenitatea lor.

Pe baza datelor de mai sus se poate trage concluzia că etalonul *3* este similar etalonului *1*, noțiunea de grad de turbiditate putîndu-se utiliza și în cazul acestui etalon. În plus, utilizarea particulelor-etalon în locul caolinei sau al reziduului este foarte avantajoasă din punctul de vedere al simplității și rapidității.

Turbiditatea apei brute

Conform determinărilor efectuate, turbiditatea apei brute se situează în mod obișnuit în domeniul 40—400 grade de turbiditate.

Pentru acest domeniu s-a trasat o curbă de etalonare pe colorimetrul Lange în condiții obișnuite

Tabelul 3

CALCULUL PARAMETRILOR STATISTICI AI METODEI DE DETERMINARE A TURBIDITĂȚII APEI PENTRU DOMENIUL 40—400 GRADE DE TURBIDITATE

Nr. probei	Nr. de determinări	Media aritmetică $\bar{X}$	Dispersia de selecție, S^2	Abaterea medie pătratică S	Abaterea medie a mediei de selecție $S_{\bar{x}}$	Coeficient de variație C%	Interval de încredere pentru valoarea medie	Interval de încredere pentru valori individuale
1	15	52,68	0,201	0,448	0,116	0,85	52,43—52,93	51,71—53,61
2	15	276,13	12,588	3,544	0,8392	1,28	274,32—277,94	268,48—283,79

de lucru, utilizînd particule-etalon. Nu a fost posibilă utilizarea caolinei sau a reziduului obținut la evaporare, deoarece erorile legate de stabilitatea suspensiilor în acest domeniu au fost extrem de mari. Lucrînd în condițiile arătate s-a obținut curba din figura 3.

Precizia metodei pentru acest domeniu reiese din datele din tabelul 3.

Concluzii

1. S-a pus la punct o metodă de analiză pentru determinarea turbidității apei demineralizate și a apei brute, pe baza unui etalon nou.

S-a obținut o curbă de etalonare caracterizată prin ecuația:

$y = 1{,}61x + 0{,}34$, cu un coeficient de corelație $r = 0{,}98$.

2. S-a făcut o comparație între noul etalon și etaloanele indicate în literatura de specialitate, ajungîndu-se la concluzia că și în cazul noului etalon se poate utiliza noțiunea de grad de turbiditate în accepția din literatură.

3. Metodele descrise prezintă avantajul că sînt foarte simple și rapide (durata unei determinări este de circa 5 min) și în plus au un grad de precizie suficient pentru a putea fi utilizate cu succes în analizele de rutină.

Bibliografie

1. * * * Ausgewählte Methoden der Wasseruntersuchung, Band I—VEB Gustav Fischer, Jena, 1971.
2. * * * Standard methods for the examination of water and waste-water — New-York, 1965, p. 312.
3. * * * Praktika po himii vodî — Moscova, 1971.
4. * * * Stas 6323—61.
5. Winkler, D., Patzwald, H. G. și Stein, D., Pharmazie **26**, nr. 5, 1971, p. 303.
6. Ionescu, T., ș.a. Analiza apelor. Ed. Tehnică 1968.
7. Höll, K., Wasser. Untersuchung. Beurteilung. Aufbereitung. Chemie. Bakteriologie — Berlin 1970, p. 22.
8. Ladislau, K., Analiza fizico-chimică, Ed. Didactică și pedagogică, București, 1969.
9. Rodier, R., L'analyse chimique et physico-chimique de l'eau, Paris. Dunod. 1966.
10. * * * Calitatea producției și metrologie, **1**, 1971, nr. 7.

* * *

brevete

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA METIONINEI
BREVET R.S.R. Nr. 57357

Invenția se referă la un procedeu pentru prepararea metioninei prin varianta hidantoinică.

Pentru obținerea hidantoinei se pornește de la β-mercaptopropionaldehidă, amoniac, bioxid de carbon (ca atare sau generate de carbonat sau bicarbonat) și cianură de sodiu, în soluție apoasă sau alcoolică, la presiunea normală.

Hidantoina, rezultată ca produs intermediar, se hidrolizează la temperaturi cuprinse între 120 și 180°C și la un timp de staționare a reactanților de 10—30 min.

Conducînd reacția de hidroliză în condițiile prescrise, nu s-a constatat apariția reacțiilor secundare care conduc la scăderea randamentului.

Avantajele procedeului sînt următoarele:

— înlătură sau diminuează deficiențele de ordin tehnic, ca efecte de coroziune a gazelor cu un conținut ridicat de bioxid de carbon și amoniac în faza de hidroliză, efecte de obturare a traseelor tehnologice;

— înlătură pericolul apariției ionului cian în alte faze de sinteză, în afara fazei de cianurare propriu-zisă, și asigură o puritate ridicată a produsului finit, reducînd la minimum posibilitatea apariției impurităților organice în faza de sinteză a produsului hidantoinic și în faza de hidroliză;

— reducînd timpul de staționare a produselor în vasul de reacție la 10 min, mărește productivitatea fazei de hidroliză;

— reduce consumurile specifice ale materiilor prime utilizate la sinteza aminoacizilor, păstrînd randamente de peste 50% în toate fazele de sinteză.

Dosar nr. 72063
Data înregistrării: 29.08.1972
Data publicării: 05.08.1974
Int. cl.: CO7 e 99/08
Cl.: 12 q, 6/01
C.Z.U.: 547.466

AUTORI:
Chim. Ana Maria Pavlovschi
Ing. Jörg Hager
Chim. Gernat Holger Gross
Chim. Silviu Sîrbu
Ing. Nicolae Merjanov

TITULAR:
Institutul „CHIMIGAZ"-Mediaș — județul Sibiu

MARIA OLARU
MATEI BĂȘCEANU

Determinarea aluminiului din apele industriale

D.C.543.42.062:546.621:628.543

The paper presents a spectrophotometric method for determining the aluminium alongside titanium in waters. The principle of the method consists in the extraction of aluminium oxinate with chlorophorm from slightly alkaline solutions (pH = 8) and the photometering of the yellow solution obtained at λ = 390 nm. The unwanted influence of titanium is removed by compounding it with oxygenated water.

În această lucrare se prezintă o metodă de determinare a aluminiului alături de titan din apele industriale. Deoarece este necesar să determinăm conținutul de aluminiu atît înainte de epurare, cît și după aceea, de la început ne-am orientat către o metodă spectrofotometrică care să acopere întreg domeniul de concentrație al aluminiului existent.

În literatura de specialitate se întîlnesc multe metode pentru determinarea aluminiului din ape de diferite proveniențe. Reactivul cel mai des recomandat este aluminona [1,2].

Încercările făcute de noi în laborator de a folosi acest reactiv nu au dat rezultate mulțumitoare. În primul rînd reactivul nu este stabil. În literatură există diferite metode de a-l stabiliza, dar fără a aduce îmbunătățiri esențiale. Titanul interferă fiind necesară separarea sa cu cupferonă înaintea determinării Al cu aluminonă.

Rezultatele determinărilor pe amestecuri sintetice de aluminiu și de titan nu au dat o precizie satisfăcătoare, regăsirea aluminiului fiind în jur de 92—93%, deci cu o eroare de determinare destul de mare— (7%—8%).

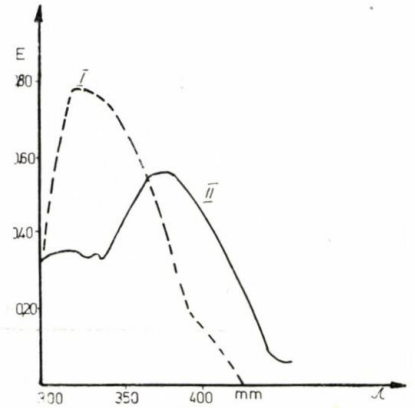


Fig. 1. Variația extineției cu lungimea de undă: *I* — reactiv; *II* — complexul de Al

Folosirea altor reactivi ca Eriocromcianina R [3], Cromazurolul S [4], Stilbazo [5] impun separarea titanului fie cu hidroxid de sodiu sau cupferonă, ceea ce duce la un mod de lucru laborios și de durată.

Din această cauză atenția ni s-a îndreptat asupra adaptării, la condițiile specifice de determinare a aluminiului alături de titan din apele industriale, a metodei de dozare cu oxină [6].

Principiul metodei constă în extracția oxinatului de aluminiu cu cloroform din soluții slab alcaline (pH = 8) și fotometrarea soluției galbene obținute la lungimea de undă λ = 390 nm.

Adăugarea apei oxigenate la soluția de aluminiu și titan produce complexarea titanului, îndepărtînd influența jenantă a acestuia asupra determinării aluminiului cu oxină.

Determinările experimentale au dovedit că în condițiile de extracție a oxinatului de aluminiu cu cloroform (pH=8), complexul de titan cu apă oxigenată nu se extrage.

Reactivi și aparatură folosită

- Apă oxigenată 30%
- Soluție de acid sulfuric 1 N
- Soluție alcoolică de oxină 2% (se păstrează în sticle brune și la întuneric)
- Soluție de amoniac 6 M
- Cloroform
- Soluție apoasă 0,1% de roșu de fenol
- Soluție de sulfat de titan cu un conținut de 100 γ Ti/cm^3
- Soluție — etalon de aluminiu. Se prepară prin dizolvarea a 0,5 g aluminiu metalic spectral în 14 cm^3 HCl 25%. Se aduce la balon cotat de 1 l cu apă bidistilată. Din această soluție s-a preparat prin diluție cu acid sulfuric 1 N, o soluție de lucru cu un conținut de 5 γ Al^{3+}/cm^3 care ne-a servit la prepararea etaloanelor
- Spectrofotometru UNICAM SP-500
- pH-metru Beckman H_3

Stabilirea condițiilor de reacție

Influența lungimii de undă

În figura 1 se prezintă variația extincției în funcție de lungimea de undă a unei soluții de 3.10^{-4} M

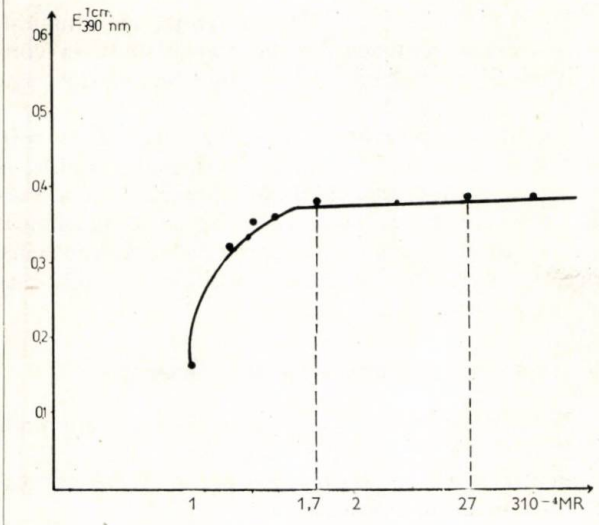


Fig. 2. Variația extincției cu concentrația reactivului

oxină (I) și a combinației complexe (II) obținută pe o probă conținînd soluție etalon de Al (III) de concentrație 50γ/25 cm³ și soluția respectivă de oxină. Din curbele obținute se constată că absorbanta maximă pentru complex corespunde unei lungimi de undă de 390 nm.

Toate citirile de extincție ale probelor cu aluminiu se efectuează față de cloroform și la $\lambda = 390$ nm.

Influența acidității

Reacția între oxină și aluminiu are loc în mediu acid. Pentru experiențe s-a folosit acidul sulfuric.

Variind concentrația în acid sulfuric de la 0,5 N la 4 N s-a constatat că între 0,5 —1 N este cuprinsă concentrația optimă de acid sulfuric. Determinările au fost efectuate la o concentrație în acid sulfuric de 1 N.

Concentrația reactivului

În figura 2 sînt prezentate rezultatele determinărilor extincțiilor la utilizarea unor cantități diferite de reactiv menținînd ceilalți factori constanți.

Din graficele figurii 2 rezultă că reacția decurge în condiții optime cînd se realizează în soluție o concentrație de cel puțin 1,7. 10^{-4} M reactiv. Excesul de reactiv nu jenează determinarea. Pentru aceasta în studiile următoare concentrația reactivului din soluție este de 3. 10^{-4} M.

Studiul influenței pH-ului de extracție asupra extincției

Influența *p*H-ului de extracție a fost studiată prin adăugarea unor cantități variabile de amoniac sau hidroxid de sodiu, ceilalți parametri ai reacției fiind constanți (cantitatea de reactiv, volum de soluție, aciditate inițială, volumul solventului de extracție). Controlul *p*H-ului s-a făcut cu *p*H-metru Beckman H_3.

Curba variației extincției în funcție de *p*H este reprezentată în figura 3 din care reiese că extincția este maximă pe domeniul de *p*H=7—11. Determinările ulterioare au fost făcute la *p*H = 8, realizat cu o soluție de amoniac 6M în prezența indicatorului roșu de fenol.

În continuare s-a urmărit să se stabilească volumul soluției de probă la care urmează să se adauge reactivii utilizați în determinarea aluminiului. Rezultatele obținute sînt redate în tabelul 1.

Tabelul 1

REZULTATE OBȚINUTE LA DOZAREA Al (III) ÎN FUNCȚIE DE VOLUMUL SOLUȚIEI DE PROBĂ

Nr. crt.	Ti introdus, γ	Al introdus, γ	Al regăsit, γ	Volumul soluției cm³
1	100	15	20,6(137%)	50
2	100	15	17,7(118%)	40
3	100	15	16,5(110%)	30
4	100	15	16 (106,6%)	25
5	100	15	15,1(100,6%)	15
6	100	15	14,75(98%)	15

Lucrînd pe amestecuri sintetice de aluminiu și titan, s-a constatat că volumul optim al soluției este de 15 cm³. deoarece la un volum mai mare de soluție de 25 — 50 cm³ conținutul în aluminiu este mult mai mare.

Curba de etalonare

Ținînd seama de condițiile de lucru stabilite pentru trasarea variației absorbției în funcție de concentrația aluminiului se recomandă următorul mod de lucru. Din soluția etalon de lucru preparată în acid sulfuric 1 N se pipetează în pîlnii de separare de 100 cm³, soluții cu un conținut între 0—75γ Al și se completează la volum de 15 cm³ cu acid sulfuric 1N. Se adaugă 1—2 picături de roșu de fenol soluție apoasă 0,1%, 2 cm³ H_2O_2 30%, 2 cm³ soluție alcoolică de oxină 2% și apoi soluție de amoniac 6M pînă ce culoarea indicatorului virează de la galben la roșu.

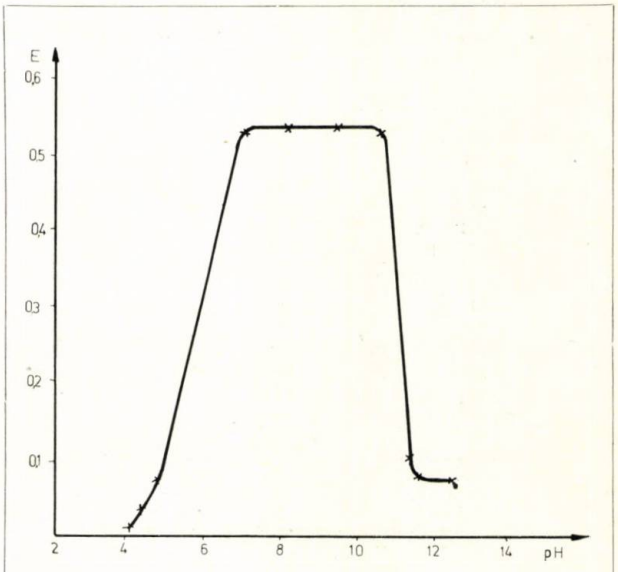


Fig. 3. Variația extincției cu *p*H-ul de extracție

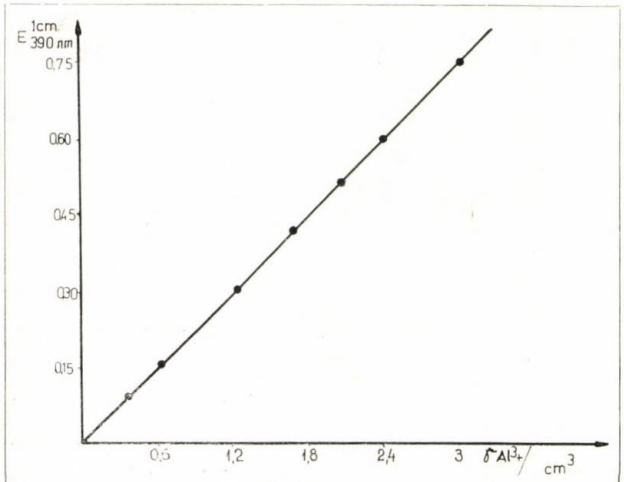


Fig. 4. Variația extincției cu concentrație la aluminiu

Se extrage cu 5 cm³ cloroform prin agitare timp de 1′. Se separă fazele iar extractul cloroformic se aduce într-un balon cotat de 25 cm³. Se face o spălare cu alți 5 cm³ cloroform și balonul cotat se aduce la semn cu cloroform. După filtrare pentru reținerea urmelor de apă printr-o hîrtie de filtru uscată (bandă albă), se fotometrează la $\lambda = 390$ nm în cuve de 1 cm față de cloroform.

În aceleași condiții se prepară și o probă-martor cu deosebire că în locul soluției de aluminiu se folosesc 15 cm³ de acid sulfuric 1N.

În figura 4 se dă variația extincției în funcție de cantitatea de aluminiu. Se observă o dependență liniară, respectîndu-se legea Lambert—Beer. În aceste condiții coeficientul molar de extincție este de 7 000 (1 $moli^{-1}$ cm^2) și concentrația minimă determinată este 1,4. 10^{-3} γ Al/cm³.

Tabelul 2

REZULTATELE OBȚINUTE LA DOZAREA ALUMINIULUI DIN AMESTECURI SINTETICE DE ALUMINIU ȘI TITAN

Nr. crt.	Ti introdus, γ	Al introdus, γ	Al găsit, γ	Eroare	
				γ	%
1	50	15	15,1	+0,1	+0,66
2	100	15	14,75	0,25	−1,66
3	100	20	20,2	0,2	+1,00
4	100	25	24,5	−0,5	−2
5	100	25	25	0	0
6	200	25	24,5	−0,5	−2
7	200	25	25,8	+0,8	+3,2
8	200	25	25,5	+0,5	+2
9	400	25	25,5	+0,5	+2
10	500	25	24,75	−0,25	−1,66
11	200	50	51	+1	+1,9
12	300	50	50,5	+0,5	+1,00
13	400	50	50,5	+0,5	+1,00
14	500	50	51,2	+1,2	+2,4
15	1000	50	51,7	+1,7	+3,4

Interferența ionului de titan

În continuare s-au făcut determinări de aluminiu pe amestecuri sintetice de aluminiu și titan în condițiile de lucru stabilite mai înainte. Rezultatele sînt trecute în tabelul 2.

Din datele prezentate se poate observa că prin complexarea titanului cu apă oxigenată, influența jenantă a acestuia este înlăturată complet iar aluminiu se poate determina cu o eroare ce se încadrează între limitele admise în determinările spectrofotometrice. În amestecurile sintetice realizate s-a ajuns la un raport Al : Ti de 1 : 20.

Determinarea aluminiului din apele industriale

Probele de apă mai conțin alături de aluminiu și titan și diverși compuși organici.

Pentru aceasta, proba de apă se mineralizează înaintea determinării aluminiului.

În pahare Berzelius de 250 cm³, formă înaltă, se pipetează o anumită cantitate de apă, se concentrează la un volum de aproximativ 10 cm³. După aceea se adaugă cantitatea necesară de acid sulfuric pentru a se realiza o concentrație în acid de aproximativ 1N, 2 cm³ HNO_3 conc., 0,5 cm³ perhidrol și se evaporă pînă la vapori albi denși.

Se aduce la balon cotat, avînd grijă ca concentrația în acid sulfuric să fie în jur de 1N. Se pipetează o cotă-parte în pîlnia de separare de 100 cm³ și în continuare se procedează după cum s-a arătat la stabilirea curbei-etalon.

Din curba de etalonare se calculează cantitatea de aluminiu din probă.

Concluzii

Metoda prezentată este aplicabilă la determinarea aluminiului alături de titan din apele industriale.

În lucrare s-au stabilit condițiile optime de determinare: lungimea de undă, aciditatea soluției de aluminiu, cantitatea de reactiv, *p*H-ul de extracție, volumul soluției de probă și posibilitatea îndepărtării interferenței titanului prin complexarea sa cu apă oxigenată.

Rezultatele analitice indică o precizie satisfăcătoare.

Metoda propusă este simplă, prezintă o bună reproductibilitate și se pretează bine la determinări în serie.

Bibliografie

1. Vezve Silvio, Bull. Lab. Chim. Prov. **20**, nr. 5, 1969, p. 402
2. Hugi, H. R. și Juel, E., Schweiz z. hydrol **30**, nr. 1, 1968, p. 267
3. Gamsjäger, H., Schwartz E., Bergkampf, H. Mikrochim Acta, 1962, p. 194.
4. Pakalus, P., Anal. Chim. Acta, **32**, 1965, p. 57.
5. Wetlesen, C. U. și Omang, S. H., Analyt. chim. acta, 1961, **24**, p. 294.
6. Sandell, E. B., Colorimetric determination of traces of metals Ed. 1959.

noutăți pe meridiane

conjunctură economică

Evoluția producției mondiale de fibre sintetice

Pentru prima dată, după cincisprezece ani, producția mondială de fibre sintetice a cunoscut în anul 1974 o scădere de circa 3% în comparație cu anul 1973, atingînd 11,3 mil. t, față de 11,6 mil. t în anul 1973. Această scădere se reflectă în mod diferit de la un tip de fibre la altul, dar s-a manifestat atît la fibrele sintetice, cît și la cele artificiale.

O stagnare a producției de fibre chimice s-a observat chiar din primul semestru al anului 1974, în comparație cu semestrul al II-lea al anului 1973. În cel de-al doilea semestru al anului 1974 s-a manifestat, însă, o scădere pronunțată a producției în majoritatea țărilor mari producătoare. Astfel, în țările din vestul Europei producția de fibre chimice a scăzut în semestrul al II-lea al anului 1974, în comparație cu același semestru al anului 1973, cu circa 13%, în S.U.A. cu 6% și în Japonia cu circa 18%. Pe categorii de fibre sintetice scăderea producției mondiale în anul 1974, în comparație cu anul 1973, s-a manifestat în mod diferit, cel mai mic indice de scădere a producției manifestîndu-se la fibrele poliesterice, și anume 2%. Fibrele poliamidice au manifestat o scădere a producției de 5%, iar cele polinitrilacrilice de 8%.

Fibrele celulozice, care nu au manifestat în ultimii ani o tendință marcantă de creștere a producției, au prezentat în anul 1974 o scădere a producției de 5%, în comparație cu anul 1973. Media mondială de scădere a producției mondiale de fibre chimice cu circa 3% în anul 1974 se manifestă în mod diferit pe zone geografice. În Europa de vest această scădere a atins 6%, în S.U.A. — 2%, iar în Japonia — circa 10%. În schimb, în țările socialiste s-a manifestat o creștere a producției de peste 25%.

Repartiția producției de fibre sintetice pe zone geografice este următoarea: pe ansamblul producției de fibre sintetice, S.U.A. deține primul loc, cu 36% din producția mondială, respectiv cu circa 2,7 mil. t. Pe tipuri de fibre, ea deține 42% din producția mondială de fibre poliesterice, ocupînd primul loc. Pentru fibrele polinitrilacrilice, primul loc îl dețin țările vest-europene, cu 41% din producția mondială. Aceste țări, pe ansamblul fibrelor sintetice, ocupă locul al doilea, cu circa 29% din producția mondială, iar Japonia locul al patrulea, cu 16%. Restul țărilor ocupă locul al treilea în producția mondială de fibre sintetice, cu o pondere a producției de 20% în anul 1974, și primul loc în producția de fibre celulozice, cu o pondere a producției de 40% din producția mondială.

Pentru a ne putea forma o imagine mai clară asupra evoluției producției de fibre sintetice, în tabelul de mai jos se indică dinamica producției și ponderea diferitelor tipuri de fibre din producția totală mondială în ultimii 10 ani (în %).

Tabelul 1

Anul	Indice de creștere	Poliamide	Poliesteri	Poliacrilice	Alte fibre sintetice	Total
1964	+28%	53	20	18	9	100
1969	+17%	43	31	20	6	100
1973	+19%	35	41	20	4	100
1974	− 3%	34	43	19	4	100

Din examinarea acestui tabel rezultă că, în producția mondială de fibre sintetice, în timp ce în urmă cu un deceniu primul loc l-au ocupat fibrele poliamidice, peste jumătate din producția mondială de fibre sintetice, în anul 1974 primul loc îl ocupă fibrele poliesterice, datorită proprietăților lor și, în principal, faptului că se pot asocia atît cu fibrele de natură vegetală, cît și cu cele de natură animală, îmbunătățind rezistența la uzură a țesăturilor. În ceea ce privește fibrele polinitrilacrilice, se poate afirma că ponderea acestora în producția mondială de fibre sintetice a rămas staționară în ultimul deceniu.

Dinamica producției mondiale de fibre chimice în ultimul deceniu, repartizată pe zone geografice, exprimată în mii tone, este redată în tabelul 2:

Tabelul 2

Anul	Total mondial	Din care:			Restul țărilor
		Europa de Vest	S.U.A.	Japonia	
1964	5 067	1 772	1 358	832	1 105
1969	7 965	2 566	2 328	1 296	1 785
1973	11 609	3 420	3 435	1 818	2 936
1974	11 270	3 200	3 370	1 640	3 060
Creștere 1974/1973	−3%	−6%	−2%	−10%	+4%

Dinamica producției mondiale de fibre sintetice în ultimul deceniu, exprimată în mii tone, este redată în tabelul 3.

Tabelul 3

Anul	Total mondial	Din care:			Restul țărilor
		Europa de Vest	S.U.A.	Japonia	
1964	1 688	530	638	342	178
1969	4 287	1 377	1 536	781	593
1973	7 738	2 309	2 708	1 279	1 442
1974	7 530	2 150	2 690	1 160	1 530
Creștere 1974/73	−3%	−7%	−1%	−9%	+6%

Studiile de prognoză efectuate în unele țări indică pentru următorii 5 ani o revenire la vechea dinamică de creștere continuă a producției și consumului de fibre sintetice. Pentru exemplificare în tabelul 4 se prezintă dinamica consumului

Tabelul 4

	1975	1976	1977	1978	1979
— Fibre acrilice					
consum	110	120	130	143	155
producție	135	150	160	173	185
— Poliesteri					
consum	125	140	155	170	185
producție	125	150	170	190	205
— Nylon 66					
consum	130	140	150	160	165
producție	135	148	157	163	168
— Nylon 6					
consum	45	47	50	53	55
producție	45	54	55	63	58
Total consum	410	447	465	526	560
producție	440	502	542	589	616

și a producției de fibre sintetice din Anglia (în mii t), pentru perioada 1975—1979; în alte țări industriale, progresele fiind asemănătoare.
Din datele prezentate rezultă că în perspectiva următorilor 5 ani indicii cei mai mari de creștere a producției și consumului îi prezintă fibrele poliesterice.

Chem. Ind. febr. 1975
Chem. Age mart. 1975
ECN 671 și 675/75

Probleme actuale în industria de clorosodice

Poluarea cu mercur a mediului înconjurător de către instalațiile de electroliză cu catod de mercur din industria de clorosodice constituie o preocupare pe plan mondial. În Japonia, guvernul a întocmit un amplu program de înlocuire a celulelor cu mercur, care asigură în prezent 95% din producția de clor, cu celule cu diafragmă. Această trecere necesită cheltuieli de aproape 2 miliarde de dolari, din care circa 70% sînt acordate sub formă de credite de către Banca de dezvoltare japoneză. Producătorii japonezi de sodă electrolitică apreciază că această trecere, în conjunctura actuală, în care producția unuia dintre principalii consumatori de clor, și anume clorura de vinil, manifestă tendințe de stagnare, va crea dificultăți și în ceea ce privește calitatea sodei electrolitice, care din procedeele cu diafragmă nu rezultă la puritatea aceleia din celulele cu mercur. Îmbunătățirea sodei obținute prin celulele cu diafragmă implică concentrarea acesteia, fapt ce ridică prețul de cost. Din aceste motive, compania Asahi a pus la punct un nou procedeu de concentrare, folosind în acest scop membrane schimbătoare de ioni, a căror exploatare este mult mai economică decît evaporarea.
Tot pe linia reducerii costurilor electrolizei, compania japoneză Kureha Chemical Industry a pus la punct o nouă tehnologie de fabricare a diafragmelor, care permite reducerea prețului de cost al sodei fabricate, cu 4%. Aceste diafragme se utilizează în celule monopolare de dimensiuni mari, cu o intensitate de 330 000 A/celulă și cu o tensiune de lucru de 3,2—3,5 V. Compania Kureha își transformă instalația cu celule cu mercur de la Wishiki într-o instalație cu celule cu diafragme de tipul descris.
Tot pe linia reducerii costului clorului, trebuie menționat și procedeul Du Pont-Kellog, de conversie a acidului clorhidric în clor elementar, care constituie, de fapt, rezultatul a 10 ani de cercetări efectuate de cele două companii și care este aplicat pentru prima dată industrial într-o instalație cu o capacitate de producție de 600 t/zi, aparținînd firmei Du Pont și amplasată la Corpus Christi S.U.A. Procedeul folosit, denumit Kel-clor, permite numai utilizarea de acid clorhidric gazos ceea ce implică folosirea de presiuni ridicate și de instalații placate cu tantal. Compania Kellog își continuă cercetările în acest domeniu, anunțînd rezultate interesante privind reducerea presiunii de lucru, fapt care permite înlocuirea tantalului prin placări cu cărămizi antiacide și realizarea oxidatorului principal din Inconel 600. Compania Kellog a anunțat, de asemenea, o nouă variantă a procedeului descris, care permite și folosirea acidului clorhidric soluție ca materie primă. Nu este exclus ca în viitorul nu prea îndepărtat industria de sodă, constrînsă de severitatea tot mai mare a legislației privind protecția mediului înconjurător, să pună la punct, pe cale industrială, în condiții economice, valorificarea acidului clorhidric rezultat din descompunerea clorurii de amoniu la fabricarea sodei amoniacale, situație în care industria va putea primi anual cîteva milioane tone de clor fără vreun consum suplimentar de sare. În această ipoteză, apele vor fi scutite de poluarea cu circa cîteva milioane de tone de clorură de calciu.

ECN 672/75

Perspective interesante în industria îngrășămintelor cu azot

Este binecunoscut faptul că, în prezent, pentru fixarea azotului atmosferic de hidrogen, cu toate perfecționările tehnologice ce s-au adus în ultimii ani (ca, de exemplu, folosirea de turbocompresoare etc.), este necesar un mare consum de energie, ce reprezintă de fapt un mare consum de carbon, element care nu se găsește în natură în cantități nelimitate. Această realitate a generat numeroase cercetări în ultimele patru decenii, fără ca pînă în prezent acestea să se fi finalizat cu rezultate pozitive, concrete.

La începutul acestui an, însă, un grup de cercetători ai Consiliului de cercetări agricole din Anglia (ARC) au dat publicității o metodă ce pare a fi deosebit de interesantă. Ea constă din legarea unei molecule de azot de un atom de molibden. Noul compus, introdus în metanol ca solvent, transferă electronii moleculei de azot în prezența acidului sulfuric. Combinația dintre molecula de azot încărcată negativ și un proton cedat de metanol duce la formarea de amoniac cu un randament de 30—40%, la temperatura ordinară și la presiunea atmosferică.

Un complex similar realizat cu wolfram, în loc de molibden, dă un randament de fixare a azotului de 90%. Wolframul este legat, ca și molibdenul, cu două molecule de azot și cu 4 molecule de dimetilfenilfosfină. Alte fosfine neterțiare se comportă la fel. Dezavantajul principal al metodei constă în faptul că, în timpul reacției, complexul metalic format se descompune. De aceea, în prezent se depun eforturi susținute pentru realizarea unui complex care să poată fi reciclat, situație în care devine posibilă realizarea unui procedeu electrolitic continuu de fabricare a amoniacului în apă.

Colectivul de cercetători de la Universitatea din Sussex — Anglia consideră că punctul-cheie al reacției, și anume obținerea unui randament ridicat de fixare a azotului atmosferic, fără presiuni și temperaturi ridicate, a fost depășit și că se deschide o nouă etapă, care va face posibilă industrializarea amoniacului prin fixarea azotului atmosferic la presiune atmosferică și la temperatura obișnuită. Obținut în soluție apoasă, amoniacul astfel rezultat va putea fi administrat ca atare în irigații. În aceste condiții, de perspectivă nu foarte îndepărtată, problema obținerii de îngrășăminte cu azot, cu toate efectele pozitive pe care le aduce pentru nutriția umană, nu va mai fi condiționată nici de existența unor zăcăminte de hidrocarburi sau de cărbuni, și nici de disponibilitatea unor fonduri uriașe de investiții pentru realizarea amoniacului la presiuni și temperaturi ridicate.
Această mare cotitură în industria de azot va constitui, în următoarele decenii, un exemplu caracteristic al situației generale, în care procedeele deficitare din punctul de vedere al materiilor prime și al energiei și care duc la scumpirea produselor sînt înlocuite cu procedee noi care permit obținerea produselor de primă necesitate în condiții mai economice decît cele actuale.
În prezent, consumul mondial de îngrășăminte se prevede a crește cu 7%, respectiv de la 38 mil. t N în 1973/1974 la 40,8 mil. t, în anul 1974/75, creștere ce marchează un indice mai mare decît cel atins în anul 1971/1972 (5,8%) sau în 1972/1973 (6,8%), dar mai mic decît cel mediu din deceniul anterior (11%) Capacitatea mondială de producție a îngrășămintelor cu azot se prevede a crește cu 4,8 mil. t N în anul 1974/1975. Cei mai mari indici de creștere a producției sînt prevăzuți a se realiza în acest an în țările socialiste, în care se construiesc instalații foarte moderne. Astfel, R. D. Germană deține două linii de amoniac de 1 365 t/zi, R. P. Ungară o linie de 910 t/zi, iar Uniunea Sovietică a pus în funcțiune în actualul cincinal 6 linii tehnologice de amoniac, urmînd ca alte instalații să fie puse în funcțiune în cincinalul următor, fiecare dintre ele cu o capacitate de producție de 1 365 t/zi.

Nitrogen 76/75; ECN 669/75

Perspective privind dezvoltarea producției de cauciuc sintetic

Problema lipsei de combustibil și stagnarea apărută în țările capitaliste în dezvoltarea transportului, în special a celui rutier, a generat numeroase studii de prognoză privind dezvoltarea consumului de cauciuc sintetic, urmînd ca pe baza acestor tendințe să se orienteze și dezvoltarea producției. Dintre studiile publicate la sfîrșitul primului trimestru al

anului 1975 de către Institutul internațional al producătorilor de cauciuc sintetic, cel mai interesant apare cel elaborat de Comitetul statistic nord-american al acestui institut. Din datele prezentate rezultă că în S.U.A. și în Canada producția de cauciuc sintetic va crește în următorii 10 ani cu aproximativ 1,1 mil. t. În ceea ce privește consumul imediat, el este apreciat pentru primul semestru al anului 1975 la nivelul semestrului II/1974, o creștere a acestuia fiind prevăzută abia în semestrul al II-lea al anului 1975. Este interesant de subliniat faptul că în cele două țări examinate industria de anvelope preia 64% din consumul total de cauciuc, restul consumatorilor folosind circa 36% din consum.

Datorită programelor de economii cu privire la consumul de energie preconizate pentru anii viitori, în perioada 1975—1980 consumul de cauciuc se prevede a crește cu un indice mediu anual de 3,8%. În perioada 1980—1985, consumul de cauciuc se prevede a avea un indice mediu anual de 3,1%. Conform aceleiași previziuni, consumul de cauciuc natural va spori în următorii 10 ani de la 793 mii t la 1 mil. t, ponderea acestuia scăzînd, însă, de la 22,6% în 1975 la 21% în 1985. Dintre toate sorturile de cauciuc sintetic, cauciucul butadien-stirenic ocupă ponderea cea mai mare (60%). Deși cantitativ consumul acestui sortiment de cauciuc va crește în următorul deceniu, ponderea lui se va reduce la 57% în 1980 și la 56% în 1985. Există părerea că și cauciucul polibutadienic va manifesta o tendință similară, tot ca urmare a tendinței de aplatisare a curbei de creștere a producției de anvelope.

Trebuie remarcat, însă, faptul că se prevăd creșteri importante la alte sortimente de cauciucuri sintetice, și anume la cauciucurile termoplastice, care se pare că vor recîștiga piața deținută anterior de cauciucurile convenționale și pierdută apoi datorită apariției noilor tipuri de materiale plastice.

În tabelul 1 se indică (în mii t/an) consumul de cauciuc în S.U.A. și în Canada în anul 1974 și prevederi pentru anii 1975, 1980 și 1985.

Tabelul 1

Cauciucul	1974	1975	1980	1985
Butadienstirenic	1 448	1 468	1 644	1 834
Latex butadienstirenic	150	154	219	288
Polibutadienic	392	401	450	528
Poliizoprenic	112	117	218	277
Etilenpropilenic	122	131	195	248
Policloroprenic	139	139	167	196
Butilic	139	143	172	202
Nitrilic	63	66	78	90
Nitrilic-latex	15	15	16	17
Alte cauciucuri sintetice	68	67	88	106
Total cauciuc sintetic	2 648	2 701	3 247	3 785
Cauciuc natural	772	793	888	1 011
Total cauciuc	3 420	3 494	4 135	4 796

Deși aceste previziuni pot apărea ca pesimiste, datorită ritmului foarte lent de creștere a consumului de cauciuc în următorul deceniu, nu trebuie omis faptul că el se referă la două țări în care industria autovehiculelor a cunoscut o amplă dezvoltare în ultimii ani și transportul rutier de asemenea, așa încît, în coordonatele unor economii severe de combustibili, faptul că consumul de cauciuc nu scade și nici nu se menține constant, ci manifestă o ușoară tendință de creștere constituie el însuși o nuanță de optimism. De altfel, dacă se are în vedere numai faptul că în semestrul al II-lea al anului 1974 producția de automobile nord-americană a fost în scădere și că industria de anvelope este principalul consumator de cauciuc, însăși creșterea consumului în anul 1975 constituie o notă de optimism.

ECN 677/75

Tendințe în evoluția consumului de monomeri

Pe piețele vest-europene se apreciază că în următorii 4—5 ani prețul derivaților etilenei va spori în medie cu 25—30%. În aceste condiții, o serie de experți printre care și cei de la Compania Dow Chemical Europa, au efectuat o serie de studii cu privire la influența creșterii prețurilor monomerilor asupra consumului acestora. Pentru producția și consumul de etilenă din țările vest-europene, se prevede pentru 1974—1977 următoarea dinamică: (mil. t):

	1974	1975	1976	1977
Capacitate de producție	11,1	11,9	12,5	13,6
Consum	10,8	11,7	12,8	14,2
Excedent de capacitate	+0,3	+0,2	−0,3	−0,6

Tendința de creștere a consumului este apreciată la un nivel atît de redus, în comparație cu anii anteriori, datorită următorilor factori:

— măsurile ecologice și economia de energie va crea tendința de renunțare la folosirea flacoanelor din polietilenă pentru lichide, utilizabile o singură dată, și de revenire la flacoanele de sticlă, ce permit un mare număr de reutilizări;

— îngrășămintele se transportă tot mai mult în vrac, pentru reducerea costului aplicării acestora în sol.

În ceea ce privește polistirenul, se apreciază că prețul acestuia va cunoaște o creștere de 25—30% în următorii 5 ani, dar că aceasta nu va afecta sensibil consumul, deși în unele sectoare există temeri că se va reveni la hîrtia de ambalaj.

În ceea ce privește etilenglicolul, creșterea prețului acestuia nu va afecta cererea, întrucît, la un consum de haine din fibre poliesterice în valoare de 100 dolari, această creștere reprezintă, abia 0,22%.

În ceea ce privește policlorura de vinil, trebuie menționat că peste 50% din producție se livrează sub formă de conducte și armături, domeniu în care PVC a înlocuit în ultimii ani o serie de materiale convenționale, ca: fonta, azbestul, cimentul etc. Se prevede că în următorii 5 ani consumul de PVC va scădea cu 10—15%, ca urmare a renunțării la utilizarea lui în ambalarea alimentelor, la confecționarea covoarelor pentru pardoseli și a unor ambalaje cu un număr restrîns de utilizări. Din același studiu rezultă că pe piața vest-europeană există posibilități mai mari de dezvoltare a noi capacități pentru producția de monomeri în următorii 5 ani, decît pe piața nord-americană, unde consumul acestora este mai ridicat și mai susceptibil de a fi redus.

În schimb, în țările Americii Latine se întrevede pentru perioada 1973—1983 un indice anual mediu de creștere de 15% pentru polietilenă și polistiren și de 13% pentru policlorura de vinil.

În țările vest-europene indicele mediu anual de creștere prevăzut pentru perioada 1973—1983 este de 10% pentru polistiren, de 8% pentru polietilena de înaltă presiune, de 13% pentru polietilena de joasă presiune și de 9% pentru policlorura de vinil.

Consumul de etilenă pe principalii 5 consumatori la nivelul anului 1973, exprimat în mil. t, a fost următorul:

— policlorură de vinil	3,45
— polietilenă de înaltă presiune	3,015
— etilenglicol	1,2
— polistiren	1,15
— polietilenă de joasă presiune	0,912

ECN 674/75

tehnico-științifice

Noi procedee axate pe combaterea poluării mediului înconjurător

— Pentru eliminarea reziduurilor din instalațiile de clorurare a hidrocarburilor, compania Goodrich Chemical a pus la punct un procedeu de oxidare catalitică, care implică temperaturi de lucru mai coborîte decît procedeele de combustie folosite pînă în prezent și implică cheltuieli mai reduse de investiții și exploatare. În noul procedeu se pot folosi ca materii prime și produse lichide cu particule solide în suspensie. Prin oxidare catalitică rezultă clor, care se valorifică la dicloretilenă, și căldură, care este valorificată sub formă de abur.

— Pentru desulfurarea gazelor de ardere au apărut anul trecut nu mai puțin de trei procedee. Compania Kellogg a pus la punct un procedeu de spălare cu hidroxid de magneziu, iar compania General Motors folosește ca agent de spălare o soluție 0,1 molar de hidroxid de sodiu, cu formare de sulfit și sulfat de sodiu. În cel de-al treilea procedeu, bioxidul de sulf este reținut printr-o dublă spălare cu o soluție de amoniac. Amoniacul este regenerat prin trecerea soluției de sulfit de amoniu peste var și apoi este reintrodus în circuit.

— Eliminarea degajării oxizilor de azot reziduali în industria acidului azotic, constituie de mulți ani o preocupare majoră.

Pînă în prezent, majoritatea soluțiilor adoptate s-au axat pe neutralizarea oxizilor. Anul trecut, două companii japoneze au pus la punct noi procedee catalitice. Astfel, compania Sumitomo Chemical descompune oxizii de azot cu ajutorul amoniacului în prezența unui catalizator metalic, cu formare de azot și apă. Compania Japan Gazolin folosește tot un procedeu uscat de denitrare catalitică, în care oxizii de azot sînt cracați în azot și apă, folosind amoniacul ca agent reducător.

— În obținerea apei potabile din ape reziduale acide conținînd acid sulfuric, sulfat feros și alți sulfați, compania Rohn Haas a pus la punct un procedeu pe scară industrială, care constă din trecerea apei prin turnuri umplute cu schimbători de ioni.

— Pentru eliminarea bioxidului de sulf din gazele reziduale a fost reactualizat un nou procedeu ce constă din reducerea catalitică a acestuia la hidrogen sulfurat, la temperatura de 250°C. Hidrogenul sulfurat format este absorbit într-o soluție apoasă de metildietanolamină, care conține și săruri anorganice, și apoi desorbit, cu regenerarea solventului. Procedeul poate fi utilizat (ultima fază) și la purificarea unor gaze reziduale care conțin hidrogen sulfurat. Hidrogenul sulfurat astfel separat poate fi valorificat, după necesitate prin obținerea de sulf elementar sau de bioxid de sulf.

Chem.. Eng. febr. 1975.
ECN colecția 1974. C.E.N. colecția 1974

Progrese în oxosinteză

Principalul dezavantaj al procedeului de oxosinteză constă în faptul că necesită presiuni de lucru relativ ridicate și asigură o selectivitate redusă în obținerea izomerului normal. În instalațiile de oxosinteză uzuale, la prelucrarea propenei rezultă *n*-butiraldehidă și izobutiraldehidă în raport de 3:1, cu folosirea izobutiraldehidei drept combustibil, ceea ce reprezintă un grad de valorificare redus al acestui produs. Compania Union Carbide a pus la punct un nou procedeu, care îmbunătățește sensibil randamentul în izomerul normal. Noul procedeu constă, în principal, în folosirea unui nou catalizator pe bază de rodiu la fază de hidroformilare. Acest procedeu permite, de exemplu, să se obțină *n*-butiraldehidă din propenă și *n*-propionaldehidă din etilenă, cu randamente foarte mari. Astfel, din reacție rezultă *n*-butiraldehidă și izobutiraldehidă din propenă în raport de 10:1, ceea ce reprezintă, de fapt, o reducere a consumului specific de propenă pe tona de *n*-butiraldehidă cu 20%, care la o instalație de capacitate uzuală (de circa 100 000 t/an) reprezintă un spor de producție suplimentar, la care venitul net este de circa 6 mil. dolari/an.

Un alt avantaj al noului procedeu constă în folosirea unei presiuni de lucru reduse, gazul de sinteză fiind introdus în reacție în condițiile în care rezultă fără a mai fi necesară comprimarea lui la 300 at, așa cum se procedează în procedeele convenționale de oxosinteză. Aceste două avantaje, selectivitate mai mare în izomerul normal și presiune de lucru redusă, influențează sensibil și asupra reducerii investiției specifice în noile instalații de oxosinteză.

Noul procedeu, la care engineeringul este pus la punct de către firma Davy Poower Gas, nu necesită nici operațiile frecvente de regenerare sau înlocuire, așa cum necesită instalațiile de oxosinteză realizate de BASF, Ruhr Chemie, Mitsubishi Chemical, Shell, Ugine Kuhlman, și chiar însăși Union Carbide. Noul procedeu este aplicat într-o instalație industrială de 130 000 t/an *n*-butiraldehidă de la Puerto Rico și într-o instalație de 45 000 t/an propionaldehidă pusă în funcțiune în Texas. O altă instalație, de 100 000 t/an oxoalcooli, pe bază de propenă, se află în curs de construcție.

Deși deținătorii procedeului sînt dispuși să acorde licențe pentru utilizarea lui și în alte instalații noi, nu sînt date publicității prea multe detalii în legătură cu condițiile de lucru. Singurele date publicate în legătură cu acest nou procedeu, care constituie în ultimă analiză o rezoluție cu efecte pozitive în fabricarea de alcooli superiori și de plastifianți, se găsesc în patentul nord-american 3 527 809 și în patentul englez 1197 847, folosind drept exemplu de aplicație reacția dintre propenă, oxid de carbon și hidrogen, în prezența unui sistem catalitic complex rodiu și trifenilfosfină, într-un raoport de 5 moli trienilfosfină liberă la 1 mol rodiu.

Din brevete rezultă că temperaturile de reacție variază între 50 și 145°C și că presiunea totală a reactanților nu depășește 31 at, din care presiunea parțială a oxidului de carbon atinge maxim 22,5 at. Noul procedeu poate fi aplicat asupra alfa-olefinelor, ca, de exemplu, alchenele, asupra alchilalchenoaților, alchenilalcanoaților, alchenilalchileterilor și alchenolilor. Trifenilfosfitul și trifenilfosfina sînt exemple de liganzi preferați în sistemul catalitic. Într-un exemplu de conversie a 1-hexenei l a alcoolii respectivi, se obține un raport de 30:1 între alcoolul normal și izomerul acestuia, folosind un raport de 5,5:1 între trifenilfosfină și rodiu.

Un alt exemplu indicat în brevete se referă la trecerea propenei la butiraldehidă, cu obținerea unui raport între *n*-butiraldehidă și izobutiraldehidă de 12:1, lucrînd la presiunea de 16 at și la o temperatură de 110—115°C și folosind drept catalizator acetilacetonatul de rodiu dicarbonilic cu triparaclorfenilfosfit drept ligand.

Acest procedeu nou de oxosinteză, care mărește sensibil randamentul în substanțe utile, reducînd în mod corespunzător consumul de materii prime, și coboară condițiile de presiune și temperatură necesare sintezei, reducînd în condiții comparabile, în mod sensibil, investiția specifică, constituie un exemplu caracte-

ristic de reducere a costurilor produselor chimice prin tehnologii noi, care să compenseze atît creşterea preţurilor de achiziţie a materiilor prime, cît şi scumpirea investiţiilor, ca urmare a creşterii preţurilor utilajelor.

ECN-677/75

Largi aplicaţii industriale ale enzimelor

Enzimele imobilizate pe suport inert au început să constituie o nouă şi foarte interesantă clasă de catalizatori industriali cu perspective foarte atractive, atît datorită faptului că reacţiile chimice catalizate de enzime prezintă o mare specificitate, cît şi datorită faptului că reacţiile enzimatice decurgînd în condiţii blînde de temperatură şi de presiune, implică folosirea de instalaţii cu preţ de cost redus. Imobilizarea enzimelor pe suporţi inerţi şi insolubili în apă constituie o preocupare a cercetărilor de peste 10 ani. În această perioadă s-au pus la punct numeroase metode de fixare a enzimelor pe polimeri acrilici, poliamidici, celulozici, polistiren, poliesteri etc. De asemenea, paralel s-au studiat şi s-au pus la punct metode de fixare a enzimelor şi pe suporţi anorganici insolubili în apă, ca: sticla, oxizii de metale, materiale ceramice. Dintre primele aplicaţii industriale ale enzimelor trebuie menţionate următoarele:

— fabricarea penicilinei în S.U.A., într-un reactor discontinuu, cu ajutorul enzimei penicilinamidohidrolază adsorbită pe suport de particule de bentonită. După reacţie, particulele sînt eliminate prin centrifugare şi sînt refolosite.

— fabricarea industrială de către o companie nord-americană de medicamente a homopolinucleotidelor cu ajutorul fosforilazei legate covalent de celuloză.

În Japonia, separarea L-aminoacizilor dintr-un amestec racemic se realizează într-o coloană care funcţionează continuu, asigurînd o producţie lunară de 20 t L-aminoacizi. Drept catalizator se foloseşte enzima L-aminoacid acilază pe suport de dextran.

În industria alimentară, enzimele fixate sînt folosite drept catalizatori pentru hidroliza lactozei, pentru obţinerea fructozei din dextroză şi a dextrozei din amidon.

Dintre marile companii chimice care au început să utilizeze enzime pe suport trebuie menţionate: American Cyanamid, Snam Progetti, Novo Enzime Corporation-Copenhaga, Corning Glass etc. Cercetări extinse se desfăşoară în cadrul Departamentului de inginerie chimică al Universităţii din Londra, la Universitatea din Lund- Suedia, la Snam Progetti, în Italia, unde se încearcă folosirea enzimelor la prepararea precursorilor pentru penicilină, şi în S.U.A., unde sînt antrenate în această activitate majoritatea centrelor universitare. Astfel, la Universitatea din Pennsylvania s-a pus la punct un procedeu de fixare a fenolhidrazei pe suport, în vederea detectării şi eliminării fenolului din apele reziduale. La Institutul de tehnologie din Massachusetts s-a pus la punct un sistem de mobilizare a enzimelor pentru sinteza gramicidinei S., iar la Universitatea Rutger s-a definitivat fixarea enzimelor pe colagen, în scopuri industriale, terapeutice şi analitice.

Un ultim exemplu îl constituie lucrările Universităţii de stat din Iowa (S.U.A.), legate de conversia amidonului în dextroză, folosind o amiloglucosidază pe suport ceramic. Toate aceste exemple trebuie considerate ca un început al unui foarte larg cîmp de aplicaţie a enzimelor în industrie. Cu ajutorul lor, industria chimică îşi va schimba în viitor, treptat, profilul actual, abandonînd presiunile mari, temperaturile ridicate şi actualele consumuri de energie.

Introducerea enzimelor în activitatea industrială va constitui, fără îndoială, o cale nouă de reducere a consumului de energie în industria chimică şi de reducere a investiţiilor.

ECN 677/75

Extinderea unui procedeu japonez de extracţie a izoprenului

Procedeul japonez Zeon de extracţie a izoprenului din fracţiunea C_5 este aplicat industrial din anul 1972, într-o instalaţie cu o capacitate de producţie de 60 000 t/an, la Mizushima. Producţia rezultată este utilizată parţial la fabricarea cauciucului poliizoprenic şi parţial este destinată exportului.

O a doua instalaţie folosind acelaşi procedeu şi dispunînd de o capacitate de producţie de 30 000 t/an se pune în funcţiune în acest an la Puerto Rico.

Compoziţia izoprenului rezultat prin extracţie este următoarea:

— puritate minimum	99,5%
— ciclopentadienă maximum	0,5p.p.m.
— acetilene total maximum	10 p.p.m.

Diciclopentadiena rezultată în paralel are o puritate minimă de 95%.

Consumul de utilităţi pe tona de izopren monomer este următorul:

— abur, t	12
— apa de răcire, m^3	800
— energie electrică, kWh	150

Gradul de recuperare a izoprenului din fracţiunea C_5 este de 92%.

Fracţiunea C_5 folosită ca materie primă pentru extracţia izoprenului rezultă din instalaţiile de piroliză şi diferă foarte mult de la o instalaţie la alta, în funcţie de natura fracţiunii petroliere supuse pirolizei şi de condiţiile de piroliză, aşa încît nu se poate vorbi de o compoziţie unitară a fracţiunii C_5 rezultată. În medie, compoziţia fracţiunii C_5 este următoarea, în % gr.

— fracţiuni C_4	2
— pentani	37,5
— pentene	17,0
— izopren	15,0
— pentadiene alifatice	10,0
— ciclopentadienă	15,0
— fracţiune C_6	3,0
— acetilene	0,5

Întrucît cantitatea de izopren rezultată reprezintă 2—3% din cantitatea de etenă rezultată la piroliză, extracţia izoprenului este neeconomică în cazul cînd preia fracţiunea C_5 de la o singură instalaţie de piroliză.

În Japonia, instalaţia de extracţie a izoprenului este alimentată cu fracţiuni C_5 de la mai multe instalaţii de piroliză, amplasate pe malul mării, ceea ce determină ca transportul fracţiunii C_5 să aibă loc în condiţii economice pe apă.

Procedeul Zeon cuprinde trei faze principale, şi anume:

— prima fază de extracţie în care se elimină din fracţiunea C_5 folosită, cea mai mare parte dintre pentanii, pentenele şi diolefinele existente. Înainte de extracţie, fracţiunea C_5 este mai întîi încălzită, sub acţiunea căldurii, ciclopentadiena dimerizează şi este separată sub formă de diciclopentadienă. După eliminarea acesteia, fracţiunea C_5 este introdusă pe la mijlocul primei coloane de distilare extractivă. Pentanii şi pentenele care sînt mai puţin solubile sînt recuperate pe la vîrful coloanei, pe unde se separă din reflux şi solventul. Pe la baza coloanei se separă un amestec conţinînd diene şi acetilene. Această fracţiune este introdusă într-o coloană de stripare şi apoi este recirculată în coloana de distilare extractivă.

Pe la partea superioară a coloanei se separă o fracţiune bogată în izopren, care este trimisă la o a doua fază de extracţie, pentru eliminarea urmelor de diene şi acetilene, care fac izoprenul neutilizabil în fabricarea cauciucului.

În această a doua coloană de distilare extractivă, dienele, acetilenele, alenele şi alte impurităţi existente, fiind mai solubile în solvent, sînt eliminate pe la baza coloanei. Izoprenul, extras pe la partea superioară, este trimis într-o a treia coloană, din care pe la partea superioară se separă acetilenele inferioare şi apa, iar pe la partea inferioară izoprenul pur. Datorită faptului că solventul, prin recirculări repetate, se îmbogăţeşte în impurităţi, care sub acţiunea căldurii formează polimeri, acesta este supus unei purificări separate într-o instalaţie anexă.

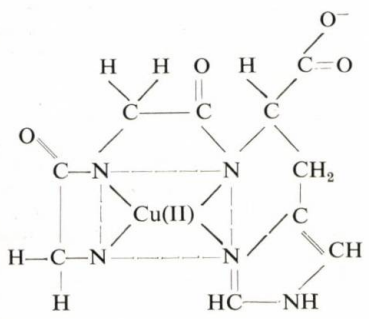
ECN 688/75

Compuşi organici pentru tratarea bolii lui Wilson

Cercetări medicale au arătat că unii compuşi sintetici pot fi folosiţi, cu rezultate promiţătoare, pentru tratarea bolii lui Wilson, o maladie cauzată de o supraabundenţă de ioni de cupru (II). Boala, de natură genetică, este cauzată de incapacitatea organismului de a elimina excesul de ioni de cupru (II). Aceşti ioni produc simptome neurologice evidente, precum şi dereglarea activităţii ficatului şi a rinichilor şi, în ultimă instanţă, moartea, din cauza ruperii globulelor roşii ale sîngelui îmbibate cu cupru.

Cercetătorii canadieni de la spitalul Sick Children din Toronto au găsit că anumite peptide sintetice sînt capabile să coordi-

neze ionii de cupru bivalent în vitro și în vivo și apoi să-l elimine din corp, pe căile renale. Această peptidă are aceeași acțiune cu albumina, proteina de transport al cuprului în corp.
Savanții canadieni au obținut o moleculă care conține în principal același tip de legături ca și structura voluminoasă a albuminei, dar fără ramificațiile mari din afară ale moleculei. Se pare că această moleculă mică are un rol fiziologic important în eliminarea cuprului prin rinichi. Albumina, din cauza masei sale mari, nu poate să apară în mod normal în urină.
Cantitatea normală de ioni de cupru (II) din organism este de 1 μg/ml. În cazul maladiei lui Wilson, conținutul de cupru scade la zero, acesta concentrîndu-se în diferite organe și în urină.
Necesitatea găsirii unui tratament nou rezidă în lipsa de eficacitate a metodelor curente. Agenții de chelatizare convenționali, adeseori elimină, odată cu cuprul, și alți compuși esențiali din punct de vedere biologic.
Utilizarea unui alt produs chimic, Penicilamina — un aminoacid artificial care complexează și elimină excesul de cupru, nu este adecvată din cauza tratamentului îndelungat și a fenomenelor de intoleranță. În plus Penicilamina se acumulează în ficat, ceea ce poate duce la intoxicarea organismului.
Sinteza produsului și studiul comportării acestuia în soluție au confirmat ipotezele cercetătorilor. Rezultatele au arătat că molecula sintetică formează în mod preferențial la *p*H fiziologic un complex 1:1 cu cupru (II) și că liganzii blochează cuprul în același mod cu cei ce leagă albumina de cupru:



Testele au arătat că în comparație cu albumina, noul produs este eficient în proporție de 75%.
Cercetările pentru a mări capacitatea de complexare a cuprului au condus la un derivat metil-amidic al diglicil-L-histidinei. Interesul comercial s-a concretizat deja prin ofertele făcute cercetătorilor de către o serie de firme farmaceutice.

CEN, 7 octombrie 1974.

Termocentralele — surse de poluare cu ozon

Ozonul, ca orice alt poluant, are influențe vătămătoare asupra vegetației. În privința sursei poluării cu ozon sînt încă discuții, de multe ori contradictorii. Automobilul este acuzat ca fiind sursa majoră de poluare cu ozon în concentrație mare, dar, desigur, mai sînt de depistat și altele.
De curînd, cercetători de la Universitatea College Park din Maryland au elaborat o nouă teorie, potrivit căreia acuză termocentralele ca fiind sursă majoră de poluare cu ozon. Pînă, în prezent, acestea nu erau considerate ca poluante, întrucît tehnologia funcționării boilerului este controlată cu atenție. Dar prezența bioxidului de sulf și a oxizilor de azot, poluanți de bază, nu poate fi explicată în unele zone decît prin participarea lor la o serie de reacții cu radicali liberi, care eventual ar rezulta datorită unui conținut de ozon neobișnuit de ridicat. În esență, teoria afirmă participarea radicalilor hidroxil din aer la conversia oxizilor de azot și a bioxidului de sulf la acid azotic, respectiv sulfuric.
Probele de gaze pe care s-au efectuat cercetările s-au luat cu ajutorul unui avion, atît de la coșurile termocentralelor, cît și de la o distanță de pînă la 90 mile de acestea.
O constatare surprinzătoare a fost faptul că, gazele emise de termocentrale au un efect semnificativ asupra concentrației de ozon din aerul din zonă. Astfel, la o distanță de 24 km de termocentrală, concentrația de ozon din aer este de 75 p.p.b., iar la 56 km ea ajungea la 25 p.p.b., cu mult mai mare decît valoarea obișnuită. Valori asemănătoare, determinate la diferite intervale, s-au obținut pentru diferite termocentrale. Pentru explicarea, din punct de vedere chimic, a celor constatate s-au emis trei ipoteze:
1) pierderea ozonului odată cu particulele de aerosoli;
2) reacția dintre ozon și bioxidul de sulf;
3) reacția dintre ozon și oxizii de azot.
Prima ipoteză nu poate fi complet ignorată, celelalte însă par a fi mai plauzibile.
Reacția cu bioxidul de sulf trebuie luată în considerare, dar în acest caz trebuie admisă o durată a ozonului în gazele de ardere de 2×10^3 zile, fapt ce nu poate fi total valabil. Cea mai bună opțiune este pentru reacția:

$$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2,$$

deoarece constanta vitezei acestei reacții arată o durată a ozonului în gaze de cinci secunde. Pentru a se verifica această ultimă teorie, s-au colectat mai multe probe de gaze, din care s-au determinat oxizii de azot sub formă de NO și NO_2. Rezultatele obținute au arătat conversia sistematică a NO în NO_2, favorizată de prezența ozonului. În timpul zilei, viteza de fotodescompunere a bioxidului de azot egalează viteza sa de formare, obținîndu-se un echilibru fotochimic. Noaptea, viteza de transformare a monoxidului de azot în bioxid este aceeași, însă fără fotodescompunerea NO_2 în NO. Mecanismul propus de cercetătorii de la Universitatea din Maryland implică intercațiunea inițiată fotochimic a radicalilor liberi de NO_x și SO_2.

Chimismul formării ozonului este complex:

$$HSO_3 + O_2 \xrightarrow{M} HSO_5$$
$$HSO_5 + NO \longrightarrow HSO_4 + NO_2$$
$$HSO_4 + O_2 \xrightarrow{M} HSO_6$$
$$HSO_6 + NO \longrightarrow HSO_5 + NO_2$$
$$HSO_5 + NO \longrightarrow HSO_4 + NO_2$$

unde M este un produs dezactivant (în atmosferă este foarte probabil să fie azotul).
Ultimele trei reacții formează un ciclu care produce catalitic ozon, prin fotodescompunerea bioxidului de azot pentru a genera oxigen atomic, care apoi se combină cu oxigenul molecular cu formarea ozonului, ce apare astfel ca rezultat al unui șir lung de reacții probabile.

CEN, 28 octombrie 1974.

Unitate de fuziune nucleară

În S.U.A., în cadrul Laboratorului de fizica plasmei de la Princeton, este în studiu construcția unei unități de fuziune nucleară de tipul tokamak. Construcția, pentru care trebuie să se obțină aprobare, va costa 215 mil. dolari și va dura 5 ani. Aceasta va fi prima unitate de acest tip care încearcă să demonstreze fuziunea, folosind drept combustibil deuteriu și tritiu. Instalația a primit aviz favorabil din partea AEC.

CEN, 28 octombrie 1974.

Un test simplu pentru detectarea cancerului

În cadrul Colegiului medical din Virginia-S.U.A., a fost elaborat un test simplu pentru detectarea cancerului în stadiu primar, bazat pe efectele acestuia asupra metabolismului.
Pacientul înghite o pastilă ce conține tripalmitin marcat cu ^{14}C. După 20 de ore i se controlează respirația.
Cei ce au cancer de diferite forme și în diferite stadii produc mai mult bioxid de carbon radioactiv decît cei sănătoși. Din cei cu teste pozitive, circa 90% aveau cancer.

CEN, 28 oct. 1974

Un regulator al creșterii insectelor

Societatea Zoecon corp. a depus o cerere de înregistrare la Agenția pentru protecția mediului înconjurător (EPA), pentru un nou regulator de creștere, cu proprietăți de hormoni juvenili, care poate fi folosit la controlul creșterii mușchilor, paraziți ai animalelor cornute. Se propune ca produsul, un material sintetic, denumit Atosid, să fie încorporat în clorura de sodiu care se dă la animale. Acesta se elimină cu fecalele, unde se dezvoltă larvele, și în acest fel

rupe ciclul metamorfozei, prevenind formarea mușteloor adulte. Același produs a fost folosit în combaterea țînțarilor.

CEN 28 oct. 1974

Un avans în tehnica fuziunii nucleare

Cercetătorii de la Centrul de cercetări nucleare al Universității din Texas au anunțat că au obținut realizări importante în tehnica fuziunii nucleare. Astfel, în unitatea de tip tokamak a centrului, s-au realizat pentru 50 μs temperaturi de peste 200 mil.°C, prin încălzirea turbulentă a plasmei, o tehnică pusă la punct în Texas și Anglia.

CEN, 7 octombrie 1974, p. 14.

Protejarea bacteriilor cu soluție de clorură de sodiu

În urma cercetărilor întreprinse la Universitatea Notre-Dame din S.U.A., s-a ajuns la concluzia că soluția de clorură de sodiu poate proteja bacteriile împotriva distrugerii provocate de radiații. Supraviețuirea bacteriilor de tipul *Escherichia coli* supuse la radiații ionizante de la 5 la 25 kilorad. se mărește cu 60% dacă acestea sînt iradiate într-o soluție de clorură de sodiu 0,15 M. Dacă se vor obține rezultate similare și cu celulele mamiferelor, tehnica va putea fi folosită pentru protejarea celulelor sănătoase în timpul tratamentului cu radiații ale bolnavilor de cancer.

CEN 7 oct. 1974

Un nou procedeu hidrometalurgic de recuperare a nichelului

Societatea Universal Oil Products din S.U.A. a elaborat un procedeu nou hidrometalurgic pentru a mări randamentul de recuperare a nichelului din minereuri. Acesta este primul de acest fel care este eficient din punct de vedere economic pentru toate tipurile de minereuri.

Societatea construiește o instalație semiindustrială cu caracter demonstrativ, care costă 1,6 mil. dolari, în scopul prelucrării unei varietăți mari de minereuri.

CEN 7 oct. 1974

Recuperarea tetranitrometanului

Naval Surface Weapons Center din S.U.A. a pus la punct o metodă de recuperare a tetranitrometanului de la diferitele faze de producere a acestuia. Tetranitrometanul este un precursor al produselor de tip nitro, foarte scumpe, utilizate drept carburanți pentru rachete. Pînă în prezent tetranitrometanul se pierdea în aer. Procedeul pus la punct permite recuperarea a 90% din tetranitrometanul din gazele evacuate și convertirea acestuia în formă nitro prin spălare într-un turn fie cu o soluție de peroxid alcalin, fie cu un amestec format dintr-un solvent organic — sare apoasă alcalină.

CEN 7 oct. 1974

cooperare-dezvoltare

Pe baza unui contract semnat de curînd, Societatea ENI va construi în Iran, pentru Societatea națională iraniană de petrol, un combinat de îngrășăminte complexe cu o capacitate anuală de 600 000 t. Ca materie primă se vor folosi gazele naturale din regiunea Kangan, Aghar și Nar, a căror exploatare a început în 1972 și din care o parte se vor exporta prin conductă în Italia și alte țări vest-europene.

★

În cadrul acordului de colaborare semnat între Franța și Uniunea Sovietică în luna decembrie 1974, Societatea Grande Paroisse va construi în U.R.S.S. o fabrică de acid azotic, care va costa 500 mil. franci. De asemenea, este prevăzută realizarea, de către l'Air Liquide, a unei instalații pentru obținerea heliului și a unei rafinării care va fi livrată de Elf Technip.

★

În Belgia, la Antwerp, societatea BASF construiește în comun cu societatea Sandoz o fabrică pentru producerea antrachinonei. Instalația, cu o capacitate de 10 000 t/an, va costa 100 mil. D.M. și va lucra după o tehnologie nouă, care folosește ca materie primă stirenul. Decizia a fost luată ca urmare a prețului de cost scăzut al produsului, datorat noii tehnologii, care utilizează o materie primă mai ieftină.

★

În Pakistan, la Machhi Goth, se construiește în colaborare cu două firme americane un complex de îngrășăminte cu azot, a cărui investiție este estimată la 240 mil. dolari. Fabrica de amoniac va avea o capacitate de 1 000 t/zi, iar cea de uree va produce anual 500 000 t. Construcția care a început în primăvara acestui an se va realiza în doi ani.

★

Guvernul israelian a aprobat extinderea exploatării zăcămintelor de fosforite de la Nahal Zin din deșertul Negev.

În acest scop, statul va investi 32 mil lire. De asemenea, pentru mărirea capacității de producție a bromului și derivatelor acestuia, se vor investi 30 mil. lire în cadrul complexului aparținînd Societății Makhtesim Chemicals.

★

Pe linia găsirii unor noi surse de energie, în S.U.A. crește interesul pentru studierea și industrializarea procedeelor de gazeificare a cărbunilor. Astfel, Foster Wheeler Energy a semnat un contract în valoare de 7 mil. dolari cu U. S. Bureau of Mines pentru proiectarea și livrarea unei instalații-pilot în vederea obținerii de petrol sintetic din cărbune, care va lucra după un procedeu care îi aparține.

Pilotul, care va prelucra zilnic 8 t cărbune, va fi amplasat în cadrul centrului de cercetări pentru energie de la Pittsburgh — Passadena.

De asemenea, Societatea Exxon a prevăzut realizarea la Baytown — Texas a unei instalații pentru producerea gazelor sintetice din cărbune, în care se vor prelucra zilnic 500 t cărbune.

★

La începutul acestui an, firma Bayer a început construcția, la Antwerp, a unei fabrici pentru producerea fibrelor de sticlă.
În prima etapă se vor investi 65 mil. DM pentru realizarea instalației cu o capacitate anuală de 12 000 t și care urmează să intre în funcțiune la jumătatea anului 1976. O parte din produsul finit se va utiliza pentru armarea materialelor plastice, iar restul pentru armarea altor materiale, după o tehnologie pusă la punct de societatea Bayer.

★

Societatea B. F. Goodrich va cheltui în următorii 3—4 ani 42 mil. dolari, pentru a reduce la minimum cantitatea de clorură de vinil monomer din atmosfera existentă în instalațiile de

▲ ▲ ▲

policlorură de vinil, care lucrează după tehnologiile obișnuite. Departamentul Muncii din S.U.A. a fixat ca limită, începînd de la 1 ianuarie 1975, concentrația maximă admisibilă de 1 p.p.m. clorură de vinil și numai în mod cu totul accidental 5 p.p.m., dar pe o perioadă care să nu depășească 15 min.

Societatea afirmă că într-un viitor apropiat aceste valori nu pot fi atinse ușor, și de aceea este necesar ca muncitorii să poarte măști de gaze. Acest lucru, însă, influențează negativ productivitatea muncii.

★

La Vidnoye, la circa 15 km de Moscova, a început producția de sulfat de amoniu granulat, utilizînd gazele reziduale cu amoniac de la fabrica de cocsificare a cărbunelui.

Proprietățile bune la depozitare, precum și eficiența economică ridicată obținută la utilizarea acestui îngrășămînt au determinat producerea mai multor zeci de mii de tone anual, cu circa 6 000 t/an mai mult decît s-a planificat inițial.

★

Societatea austriacă Vöest-Alpine Chemieanlagen va livra Republicii Democrate Germane, pe baza unui contract perfectat în anul 1974, o instalație complexă pentru producerea anuală a 100 000 t oxid de etilenă. Fabrica, care va lucra după un procedeu american, urmează să fie gata la jumătatea anului 1977. Valoarea contractului este de 1 000 mil. șilingi.

★

Au fost publicate detalii noi în legătură cu dezvoltarea capacității de producție a fabricii de tripolifosfat de sodiu de la Whitehaven-Anglia, aparținînd Societății Albright-Wilson.

Aceasta are în vedere faza de neutralizate, atomizare-uscare, calcinare, răcire și măcinare.

Producția va ajunge la 85 000 t/an, ceea ce reprezintă o creștere de 50%. Investițiile ce se ridică la 2,7 mil. lire sterline și urmează a fi gata la jumătatea anului 1976, fac parte din programul de dezvoltare a diviziei Marchon, evaluat la 12,5 mil. lire.

* * *

din țările socialiste

Industria chimică în URSS

În anul 1974, producția globală industrială a Uniunii Sovietice a crescut cu 8% față de anul 1973. Producția industriei chimice și petrochimice a crescut, în aceeași perioadă, cu 11%. În cursul anului 1974 au fost puse în funcțiune noi capacități de producție, totalizînd 7 mil. t/an îngrășăminte minerale, 163 mii t/an materiale plastice și rășini sintetice și 72 mii t/an fibre chimice. În tabelul de mai jos se indică, la principalele produse, volumul producției anului 1974 și creșterea producției, în %, în comparație cu anul 1973:

	t	%
Îngrășăminte minerale	80 300 000	11
Agenți de protecția plantelor	387 000	14
Carbonat de sodiu	4 500 000	8
Sodă caustică	2 200 000	8
Materiale plastice și rășini sintetice	2 500 000	7
Fibre chimice	887 000	7
Detergenți sintetici	654 000	7
Țiței	459 000 000	7
Gaze naturale, miliarde m³	261	10

Industria chimică a Uniunii Sovietice va cunoaște în cursul acestui an o puternică dezvoltare, ca urmare a punerii în funcțiune a unor noi capacități de producție.

Astfel, producția de îngrășăminte chimice se prevede a atinge 90 mil. t, prin realizarea unei producții sporite de îngrășăminte concentrate și complexe, care contribuie și la creșterea concentrației medii în elemente nutritive de la 29%, în anul 1970, la 37%, în anul 1975.

În anul 1975 se va termina construcția și vor fi puse în funcțiune instalații pentru producerea îngrășămintelor cu o capacitate de producție totală de 10,3 mil. t.

Printre acestea figurează instalațiile de la Berezniki, Samarkand Kingisep, Balakovo și Solikamsk.

Producția de materiale plastice și de rășini sintetice este prevăzută a crește în acest an cu 12%, urmînd să atingă 2,8 mil. t. Creșteri dintre cele mai mari sînt prevăzute la polietilenă, polistiren și polipropilenă. De asemenea sînt prevăzute importante creșteri și la producția de cauciucur și fibre sintetice.

Se prevede ca producția de țiței să atingă în acest an 489,4 mil. t, iar cea de gaze naturale 285 miliarde m³.

Pentru cincinalul următor sînt de asemenea prevăzute noi dezvoltări în toate ramurile industriei chimice. Printre acestea se enumără, de exemplu, 6 instalații contractate cu firmele de engineering italiene, și anume 2 instalații de amoniac, o instalație de metanol, o instalație de oxid de etilenă și 2 instalații de uree de cîte 1500 t/zi fiecare. De asemenea, s-a contractat și o instalație de acrilonitril cu o capacitate de producție de 150 mii t/an.

ECN 673/75

▲ ▲ ▲

documentare

CHIMIE FIZICĂ · CINETICĂ · CATALIZĂ

Influenţa temperaturii şi a naturii solventului asupra mobilităţii ionilor. Metode de analiză a datelor experimentale. Se discută sensul fizic al parametrilor care intră în ecuaţiile stării de tranziţie a electroliţilor în stare de diluţie limită şi a ecuaţiilor pentru curgerea vîscoasă a solvenţilor. Se prezintă metodele de calcul al parametrilor cvazitermodinamici de activare a conductibilităţii şi a curgerii în domeniul vîscos. Se dau datele experimentale pentru o serie de soluţii apoase şi în acetonă şi se analizează valorile obţinute, în lumina datelor teoretice expuse.

Jitomirski, A. N. şi Eicis, V. N., Ukr. Him. J., **41**, nr. 3, mart. 1975, p. 237—241.

Viteza şi mecanismul oxidării cu aer a oxidului de azot, în concentraţii de părţi pe milion, în prezenţă de vapori de apă. A fost studiată oxidarea oxidului de azot la presiune atmosferică şi la temperatura ambiantă. S-a observat că oxidul de azot în concentraţie de p.p.m. reacţionează cu oxigenul din aer, cu formare de bioxid de azot. Constanta de viteză este de ordinul trei, avînd valoarea $1{,}46(\pm 0{,}03)\cdot 10^{4}l^{2}\cdot mol^{-2}.s^{-1}$ la 25°C. Energia de activare este — 1,197(±0,05) kcal mol.
În prezenţă de vapori de apă, cinetica reacţiei nu diferă de cea în condiţii uscate. Adsorbţia unor cantităţi mari de vapori de apă măreşte numai puţin viteza de oxidare, ceea ce poate fi evitat prin creşterea temperaturii pînă la 40°C. Dintre cele trei reacţii principale care au loc: $2NO+O_2=2NO_2$; $NO+NO_2+H_2O=2\ HNO_2$; $3HNO_2+H_2O=NO+2HNO_3$, în condiţiile studiate, ultima intervine în mică măsură, reacţia generală fiind considerată reacţia de formare a acidului azotos. Constanta de viteză este de ordinul trei, avînd valoarea $1{,}5(\pm 0{,}5).10^{5}l^{2}\cdot mol^{-2}\cdot s^{-1}$ (la 40°C). Ea nu se modifică simţitor cu temperatura sub 50°C.
Întrucît apa poate cataliza oxidarea oxidului de azot pe o suprafaţă de Carbowax 5000, studiul trebuie efectuat în condiţii viguroase.

England, Ch. şi Corcoran, W. H., Ing. Eng. Chem., Fundam., **14**, nr. 1, febr. 1975, p. 55—63.

Catalizatori omogeni pe suport. Deşi obţinut prin legarea chimică a sărurilor complexe ale metalelor de tranziţie cu un polimer, noul tip de catalizator poate fi considerat omogen, deoarece chimismul lui este comparabil cu cel al sistemelor omogene. Majoritatea catalizatorilor studiaţi pînă acum se bazează pe complecşi ai rodiului. Se întrevede ca în viitor o mare parte din catalizatorii cu ligand polimeric să se bazeze pe metalele din grupa platinei. Comportarea catalizatorilor omogeni a fost verificată în reacţii de hidrogenare, hidrosililare, hidroformilare, acetoxilare, polimerizare şi oligomerizare.

Michalska, Z. M. şi Webster, D. E., Chemtech. febr. 1975, p. 117—122.

Obţinerea zincului cu un grad înalt de dispersie şi proprietăţile lui catalitice în reacţia de descompunere a percloratului de amoniu. Au fost puse la punct condiţiile de obţinere prin electroliză a zincului metalic sub formă de pulbere, cu un grad de dispersie ridicat, cu proprietăţi de catalizator. Pulberea de zinc a fost obţinută folosind un electrolit pe bază de $ZnCl_2$, la o densitate de curent catodic de 35 A/dm^2 şi la o temperatură de lucru de 18—28°C. S-a folosit un catod din oţel inoxidabil polizat şi un anod rotativ din tablă de zinc. Pulberea de zinc obţinută în condiţiile arătate prezintă un grad de dispersie ridicat, avînd o suprafaţă specifică de 65—70 m^2/g. Activitatea catalitică a produsului a fost verificată în reacţia de descompunere termică a percloratului de amoniu.

Serpucenko, E. A., Kurilenko, V. D., Arharov, A. V., Tovbin, M. V. şi Balakina, M. N., Ukr. Him. J., **41**, nr. 3, mart. 1975, p. 241—244.

Cristalizarea din fază gazoasă a substanţelor sublimate. A fost realizată o instalaţie de cristalizare, formată dintr-o coloană cu perete dublu umectat de lichidul de răcire în care amestecul gazos ce cuprinde substanţa sublimată este introdus în curent paralel cu lichidul de răcire. Lichidul de răcire preia o parte din căldura gazelor, evaporîndu-se parţial, ceea ce face ca substanţa sublimată să cristalizeze în faza gazoasă. Pelicula de lichid de pe peretele interior al coloanei împiedică lipirea substanţei cristalizate de perete şi permite separarea ei sub formă de suspensie, prin barbolare în închizătorul hidraulic de la partea inferioară a coloanei. Suspensia se recirculă pînă la obţinerea concentraţiei dorite. În cazul separării acidului tereftalic (la presiuni parţiale de 0,93—44 KPa), productivitatea coloanei cu diametrul de 86 mm şi înălţimea de 2 200 mm este de 5 kg h^{-1}. Se obţin cristale cu o lungime de 30—90 μm şi o grosime de 6—10 μm.

Vitovec, J. şi Smolik, Y., Chem. Prům., **25**, nr. 2, febr. 1975, p. 84—86.

INGINERIE CHIMICĂ

Dinamica proceselor de distilare. Dinamica proceselor de distilare poate fi simulată cu ajutorul diferitelor modele cu grade variabile de precizie. Aceste modele au fost folosite pentru investigarea gradului şi a frecvenţei de răspuns al coloanelor de distilare, şi anume s-au cercetat răspunsurile coloanei sub aspectul decalajului de fază şi al ordinului de mărime a raportului de concentraţii la perturbaţii sinusoidale ale debitului de alimentare, în funcţie de numărul de talere şi de frecvenţă. Pentru aproximarea funcţiilor de transfer al modelelor liniare de proces, au fost aplicate funcţiile simple de transfer, obţinute prin metoda momentelor, care au dus la o concordanţă excelentă. Funcţiile simple de transfer pot fi obţinute şi prin metoda asimptotelor.

Nordén, H. V., Kemia-Kemi, **2**, nr. 2, 1975 p. 59—70.

Modelul matematic al procesului de spălare a precipitatelor pe filtre. A fost elaborată o nouă metodă pentru determinarea parametrilor modelului matematic al procesului de spălare a precipitatelor pe filtre. În vederea obţinerii modelului, au fost stabilite ecuaţiile care descriu condiţiile hidrodinamice şi de concentraţie din proces, precum şi operaţia de spălare a impurităţilor incluse în precipitat. Modelul elaborat poate fi utilizat pentru proiectarea instalaţiilor de filtrare.

Dorohov, I. N., Kafarov, V. V. şi Mirohin, A. M., J. Pricl. Him., **48**, nr. 3, mart. 1975, p. 541—546.

Contactul gaz-lichid într-un reactor de tip votator: coeficientul de transfer de masă spre gaz şi suprafaţa de contact. Reactoarele de tip votator sînt adecvate pentru procese gaz-lichid continue, cu degajare mare de căldură de reacţie, şi mai ales atunci cînd rezultă un produs foarte vîscos, cum este cazul la sulfonarea alchilbenzenilor şi alcoolilor graşi cu trioxid de sulf. Reactorul folosit în studiul prezentat este format din doi cilindri verticali, concentrici, dintre care cel interior se roteşte. Contactul dintre gaz şi lichid are loc în spaţiul inelar foarte îngust dintre cilindri, agitarea fiind produsă de ţintele de pe suprafaţa rotorului.
Studiile au fost efectuate asupra procesului de oxidare a unei soluţii de sulfit 0,8 M la $pH = 8{,}0$ şi o temperatură de 30°C (catalizator: sulfat cobaltos). S-a stabilit că suprafaţa de contact a fost de 800 $m^2\cdot m^{-3}$ şi era independentă de viteza superficială a gazului şi de turaţia rotorului. Coeficientul de transfer de masă volumetric a fost determinat prin evaporarea lichidului spre curentul de gaz. Valoarea suprafeţei de contact a fost corectată în funcţie de proprietăţile diferite ale mediului (ionic sau neionic). Coeficientul de transfer de masă stabilit a fost corelat într-o ecuaţie nedimensională.

Broström, A., Trans. Instn. Chem. Engrs., 55, nr. 1, ian. 1975, p. 26—28.

Temperaturi interfaciale şi coeficienţi de evaporare cu tensiune de jet. A fost studiată problema evaporării interfaciale, în vid, a unui jet laminar de lichid, în vederea stabilirii temperaturii interfaciale şi a coeficienţilor de temperatură. Pentru cazul general au fost formulate ecuaţii integrale, iar pentru penetraţii slabe s-au stabilit aproximaţii. Cînd temperatura este apropiată de temperatura iniţială a jetului de lichid, se poate obţine o soluţie analitică; coeficientul mediu de evaporare în lungul suprafeţei expuse este exprimat în termeni de flux mediu al masei din jetul de lichid. S-a găsit că coeficientul de evaporare este aproximativ egal cu unu, în cazul unor specii chimice formate dintr-un singur component. Rezultatele obţinute folosind tensimetria de jet au fost comparate cu cele stabilite teoretic de alţi cercetători, în cazul unor sisteme monocomponente.

Davis, E. J., Chang, R. şi Pethica, B. D., Ing. Eng. Chem., Fundam., **14**, nr. 1, febr. 1975, p. 27—33.

Amestecarea ca proces de viteză. De multe ori, aplicarea unor corelaţii este limitată de faptul că în publicaţii se omite frecvent menţionarea gradului de omogenitate sau a condiţiilor de lucru. Operaţiile industriale de amestecare nu conduc întotodeauna la omogenitate completă; deşi cea mai mare parte din proces este rapid, este necesar mult timp pentru amestecarea finală, pentru atingerea omogenităţii la scară moleculară. Într-un proces industrial de amestecare, este deci util să se analizeze influenţa variabililor care pot interveni în proces.

În articol se examinează raportul omogenitate/timp în funcţie de parametrii operaţionali şi se compară cu rezultatele experimentale obţinute în amestecătoare industriale. Pentru procesul de amestecare se propune o ecuaţie de gradul unu. În continuare sînt analizate dificultăţile practice întîmpinate la interpretarea măsurătorilor efectuate pe scară mai mare. Se ajunge la concluzia că pentru orice proces şi pentru orice operaţie de amestecare se poate măsura coeficientul k în funcţie de raportul dintre capacitatea de circulaţie şi volumul recipientului, şi prevedea timpul de amestecare pentru orice valoare a omogeneităţii. În practică industrială, înainte de a se trage concluzii, trebuie să se ţină seamă de fluctuaţiile locale în amestecător, precum şi de poziţia în care s-au luat măsurătorile.

Koen, C., Chem. Eng., nr. 254, febr. 1975, p. 91—95.

Ameliorarea, prin recuperare de căldură, a randamentului evaporatoarelor. Creşterea preţului carburanţilor a impus realizarea de economii şi în cazul evaporatoarelor. Acestea se pot realiza cel mai bine prin recuperarea de căldură. După ce sînt arătate diferitele posibilităţi de a face economie de abur sau căldură, se discută, pe bază matematică, modul în care se poate realiza economia de abur. Sînt analizate avantajele cu privire la recuperarea prin condensate, soluţii concentrate şi, mai ales, prin schimbătoare şi rezervoare cu vaporizare instantanee. Este calculată posibilitatea economisirii de abur în cazul unui evaporator simplu şi al unui evaporator în trei etape, cu alimentare în faţă şi în spate. Drept exemplu s-a ales un lichid cu aceleaşi proprietăţi ca ale unei soluţii de sodă caustică.

Slota, L., Chem. Eng., nr. 294, febr., 1975, p. 84—90.

Proiectarea unor aparate pentru extracţia lichid-lichid. Cu toată importanţa deosebită pe care o prezintă în tehnică extracţia lichid-lichid, problema dimensionării aparatelor necesare nu este încă perfect lămurită, mai ales din cauza interdependenţei între curgere, fenomene interfaciale, transfer de masă şi construcţia de aparatură. În articol se prezintă cunoştinţele tehnico-inginereşti actuale cu privire la procesul de curgere şi la transportul de masă în diferite extractoare, ţinîndu-se cont de fenomenele interfaciale.

Bauckhage, K., Bauemann, H. D., Blab, E. şi alţii, Chem.—Ing. — Tech., **47**, nr. 5, mart. 1975, p. 169—182.

Contribuţia anozilor cu dimensiuni stabile în tehnologia clorului. În ultimii ani, în locul grafitului folosit ca material anodic în electroliza clorului, a început să fie utilizat titanul activat, în special de cînd s-a constatat că cristalele mixte rezultate prin coprecipitarea unor oxizi micşti de metale nobile şi metale generatoare de pelicule prezintă proprietăţi avantajoase în ceea ce priveşte acţiunea electrocatalitică şi rezistenţa mecanică. Folosirea unor asemenea electrozi de titan a fost favorizată şi de faptul că titanul poate fi obţinut la un preţ acceptabil.

După descrierea construcţiei şi a modului de funcţionare a electrozilor cu dimensiuni stabile, sînt discutate avantajele lor tehnice şi economice: consum mai mic de energie pe tona de clor, posibilitatea măririi capacităţii instalaţiilor, simplificarea purificării sodei datorită absenţei precipitării sulfatului de bariu, pierderi mai reduse de mercur etc.

În final se discută situaţia din R. F. Germania, unde se observă o tendinţă crescîndă de a se înlocui anozii de grafit cu anozi stabili din punct de vedere dimensional.

de Nora, V. Kühn, V., şi Burgsdorff, J. W., Chem. — Ing. — Tech., **47**, nr. 4, febr. 1975, p. 125—128.

O nouă celulă electrolitică cu curgere, bipolară, pentru sinteze. Celula descrisă nu are diafragmă şi este de construcţie simplă. Ea constă dintr-o serie de electrozi cilindrici verticali, separaţi între ei. Între electrozii extremi se aplică tensiune; rezultă cascade de electrolit şi se creează celule bipolare între perechi de tije. Operaţiile cu asemenea celule sînt simple, mai ales în ceea ce priveşte conducerea procesului; contactul gaz-lichid este satisfăcător, deoarece sînt evitate procese staţionare pe suprafeţele active ale electrozilor; se realizează o bună amestecare a produsului anodic cu cel catodic.

Performanţa celulei a fost ilustrată în cazul electrolizei propenei la propenoxid prin intermediul bromhidrinei şi în cazul electrolizei monometiladipatului la dimetilsebacat.

King, C. J. H., Lister, K. şi Plimley, R. E., Trans. Instn. Chem. Engrs., **51**, nr. 1, ian. 1975, p. 20—25.

Coloane cu umplutură cu şi fără fază gazoasă pulsativă. III. Transferul de masă în fază lichidă. Au fost măsuraţi coeficienţii de transfer de masă în fază lichidă într-o coloană în contracurent, cu şi fără fază gazoasă pulsativă. În acest scop s-a folosit desorbţia oxigenului molecular cu aer, dintr-o soluţie de hidroxid de sodiu saturată cu oxigen. S-a lucrat cu diferite materiale de umplutură pentru coloană. Coeficienţii k_{Lo} obţinuţi în regim staţionar concordă ca valori cu cei obţinuţi de alţi autori pentru diferite dimensiuni de umplutură. Se dă o interpretare teoretică a comportării lui k_{Lo} ca funcţie de viteza superficială a lichidului. Coeficientul de transfer de masă k_L este mai mare în prezenţa pulsaţiei fazei gazoase decît în regim staţionar, ceea ce se atribuie vibraţiilor în filmul de lichid.

Raportul k_L/k_{Lo} atunci cînd pulsaţia generează o „spumare" se pare că reduce mobilitatea lichidului.

Sicardi, S. şi Gianetto, A., Ing. Chim. Ital., **11**, nr. 2, febr. 1975, p. 19—30.

Coloane cu umplutură cu şi fără fază gazoasă pulsativă. IV. Transferul de masă în fază gazoasă. Pentru a completa cunoştinţele cu privire la transferul de masă în coloanele cu umplutură, cu şi fără fază gazoasă pulsativă, s-a cercetat influenţa pulsaţiilor asupra fazei gazoase. Pentru aceasta s-a ţinut seamă de coeficientul de transfer de masă, k_y. S-a constatat că absorbţia amoniacului în soluţii de Na_2SO_4 se produce în sisteme staţionare şi pulsative. În cazul unui regim de curgere staţionară există o corelaţie satisfăcătoare între raportul dintre coeficienţii de transfer de masă, cu şi fără alimentare cu lichid, şi raportul dintre pierderile corespunzătoare de presiune. În cazul unui regim pulsativ, creşterea lui k_y, datorită disturbanţei în fază gazoasă, este raportată ca o funcţie a parametrilor de pulsaţie şi este corelată cu consumul de energie datorit pulsaţiei.

Sicardi, S. şi Gianetto, A., Ing. Chem. Ital., **11**, nr. 2, febr. 1975, p. 25—30.

COROZIUNE

Acţiunea inhibitoare a derivaţilor piridinici asupra coroziunii cuprului în soluţii de persulfat de potasiu. Se ştie că soluţiile de persulfat de potasiu au acţiune corodantă asupra cuprului, viteza de dizolvare fiind de ordinul a 72 $g/m^2 \cdot zi$.
În lucrare s-a cercetat comportarea unor derivaţi ai piridinei faţă de acţiunea corodantă a unei soluţii de persulfat de potasiu asupra cuprului. S-a constatat că acţiunea inhibitoare a derivaţilor piridinici descreşte în ordinea: 2,6-butidină > 2-picolină > piridină: ea creşte cu temperatura. Posibilitatea de a corela caracteristicile structurale cu proprietăţile inhibitoare ale substanţelor organice este justificată de faptul că interacţiunile de inhibitor de metal sînt bazate pe chimiosorbţie. Substituţia simetrică a grupelor $—CH_3$ în piridină este favorabilă capacităţii de inhibare. Asemenea compuşi au o remarcabilă proprietate de inhibare la 56°C. S-a calculat şi energia de activare pentru inhibare.

Patel, N. K., Franks, J. şi Patel, K. C., Chim. Ind. (Milano), 57, nr. 1, ian. 1975, p. 10—12.

Stabilitatea la coroziune a cimentului cu adaos de polimeri. S-a cercetat coroziunea în soluţii de săruri (NaCl; $MgSO_4$; NaCl + $MgSO_4$ + $CaCl_2$) a cimentului Portland cu diferite adaosuri de poliacetat de vinil. S-a stabilit că cimenturile care conţin cantităţi mici de polimer (0,15%) prezintă o stabilitate ridicată la coroziunea sărurilor, fiind indicate pentru construcţia clădirilor din industria chimică, în care are loc înfiltrarea în soluri a unor soluţii de săruri.

Grankovski, I. G. şi Boiko, G. P., Ucr. Him. J., **41**, nr. 2, febr. 1975, p. 147—152.

CHIMIE ANORGANICĂ

Reacţiile dintre bioxid de sulf şi amoniac în prezenţă de aer umed. Reacţia dintre NH_3 şi SO_2 gazoase are aplicaţii industriale, mai ales în domeniul producerii sulfatului de amoniu şi la recuperarea sau îndepărtarea SO_2 din gaze reziduale.
În studiul efectuat s-a urmărit obţinerea unor date cinetice pentru formarea sulfatului de amoniu şi stabilirea condiţiilor în care rezultă şi alte produse cu sulf. Reacţia dintre SO_2 şi NH_3, în prezenţă de aer umed, la 23°C, a fost efectuată în fază gazoasă, într-un reactor cu curgere.
S-a constatat că, în condiţii de exces mare de vapori de apă în aer (de exemplu 50% umiditate relativă), cu raport molar $NH_3:SO_2$ de 1:1 (concentraţie iniţială 4—60 $mmol \cdot m^{-3}$), rezultă sulfat de amoniu; la un raport echimolecular între reactanţi rezultă şi o cantitate mică de carbamat de amoniu (3%). Reacţia pare să fie de ordinul unu în raport cu SO_2 şi cu NH_3 şi este ireversibilă. Viteza de reacţie este dependentă de cantitatea de vapori de apă prezentă, dar independentă de concentraţia în oxigen. Constantele de viteză sînt în domeniul $1{,}6 \cdot 10^5$ $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
Cînd concentraţia în vapori de apă este mai mică (de la urme pînă la 31 $mmol \cdot m^3$), rezultă aducţii $NH_3 \cdot SO_2$ şi $(NH_3)_2 \cdot SO_2$, împreună cu cantităţi reduse de NH_3SO_3, $(NH_4)_2S_2O_7$ şi $N_3H_7SO_4$. Dacă concentraţiile de oxigen sînt mai scăzute (16 $mmol \cdot m^{-3}$) se obţine $(NH_3)_2 \cdot SO_2$, pe lîngă cantităţi mici de $N_3H_7SO_4$ şi NH_3SO_3.

Hartley, E. M. şi Matteson, M. J., Ing. Eng. Chem., Fundam, **14**, nr. 1, febr. 1975, p. 67—71.

Reacţia germaniurilor de titan cu apa oxigenată. S-a stabilit că germaniurile de titan — TiGe, $TiGe_2$ şi Ti_5Ge_3 — se descompun repede şi complet sub acţiunea unei soluţii de H_2O_2 30%. Cantitatea minimă de apă oxigenată, necesară pentru descompunerea germaniurilor, reprezintă un exces de 100% faţă de cantitatea stoichiometrică. În urma descompunerii se formează compuşi individuali ai titanului şi germaniului cu H_2O_2. În compuşii titanului cu apa oxigenată, raportul componentelor Ti: H_2O_2: H_2O = 1:1:2. În aceste condiţii, titanul este prezent sub forma ionului TiO_2^{2+}, iar formulele compuşilor peroxidici ai titanului sînt: $TiO(OO) \cdot 2H_2O$; $Ti(OO)(OH)_2$; H_4TiO_5.

Popova, O. I., Biriukov, S. S. şi Semenov-Kobzar, A. A., Ucr. Him. J., **41**, nr. 3, mart. 1975, p. 235—237.

Reacţia dintre soluţiile concentrate de bicromat de calciu şi acidul sulfuric. S-au cercetat cauzele solubilităţii crescute a ghipsului în soluţii de CrO_3 şi s-a studiat sistemul $CaCr_2O_7$-H_2SO_4-H_2O în vederea determinării unor condiţii tehnologice optime pentru separarea produselor de reacţie rezultate în sistemul ternar arătat. S-a stabilit că solubilitatea $CaSO_4$ în soluţiile de CrO_3 este legată de echilibrul dintre $CaSO_4$ din precipitat şi ionii Ca^{2+}, SO_4^{2-} şi HSO_4^- din soluţie. Se presupune că soluţiile obţinute în urma interacţiunii dintre componentele sistemului cercetat pot fi utilizate pentru obţinerea cromului electrolitic.

Afonski, S. S., Ucr. Him. J., **41**, nr. 2, febr. 1975, p. 119—122.

Compoziţia fazică şi activitatea catalitică a borurilor de nichel obţinute pe cale chimică şi electrochimică. Borurile metalelor de tranziţie se utilizează drept catalizatori de ardere a hidrogenului şi a altor combustibili folosiţi în pilele de combustie. S-au obţinut boruri de nichel pe cale chimică din soluţii apoase de 10% clorură de nichel, prin precipitare cu o soluţie apoasă de 20% tetrahidroborat de nichel. Pentru obţinerea electrolitică a borurilor de nichel s-a folosit un electrolit cu compoziţia: $NiCl \cdot 6\,H_2O$ — —20 g/l; $NaBH_4$ — 0,67 g/l; NaOH — 40 g/l; sare Seignette — 65 g/l; temperatură 97°C. S-a stabilit că prin procedeul chimic se obţin boruri de nichel pure, iar prin cel electrochimic — boruri de nichel şi nichel metalic. S-a determinat activitatea catalitică a produselor obţinute, care este bună.

Safronkov, A. N., Korbenko, S. D., Mezenţev, I. S. şi Tkaci, I. A., Ucr. Him. J., **41**, nr. 2, febr. 1975, p. 177—180.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Optimizarea regimului de funcţionare şi de reparaţii ale celulelor de electroliză cu diafragmă pentru clorură de sodiu. În decursul electrolizei industriale a NaCl în celule cu diafragmă, cu timpul se modifică parametrii procesului tehnologic, în primul rînd datorită colmatării diafragmei cu săruri de calciu şi de magneziu, precum şi cu impurităţile mecanice prezente în saramură. Pe baza datelor experimentale din procesul de exploatare, au fost determinate criteriile care iau în considerare variaţiile tuturor parametrilor din proces. Folosind aceste criterii şi modelul matematic al unei celule de electroliză, se pot determina condiţiile de acţionare în vederea optimizării procesului tehnologic şi momentul optim pentru efectuarea reparaţiilor curente.

Filatov, V. P., Tibizov, G. V., Sleondov, V. D. şi Cekmazov, B. P., J. Pricl. Him., **48**, nr. 3, mart. p. 526—531.

Un nou sistem combinat de electroliză a NaCl cu celule cu diafragmă şi celule cu mercur. Se propune un sistem de schimb continuu al unei anumite cantităţi de saramură între liniile de celule cu diafragmă şi cele cu mercur ale unei instalaţii de electroliză. În acest mod se evită creşterea concentraţiei impurităţilor în saramura din sistemul cu celule cu mercur şi se poate recupera o parte din mercur. Capacitatea de autoepurare a metodei propuse a fost verificată prin distribuţia concentraţiilor de iod şi de brom în circuitul de saramură.

Dylewski, R., Musko, A. şi Krystek, A., Przem. Chem., **54**, nr. 3, mart. 1975, p. 170—174.

Tehnologia obţinerii electrolitice a bioxidului de mangan. Se prezintă procedeul electrochimic de producere a bioxidului de mangan din minereuri cu un conţinut de peste 40% Mn, legat sub formă de sulfură sau carbonat. Principala etapă a procedeului constă în oxidarea anodică

a ionilor Mn^{2+} pînă la Mn^{4+}, în soluţii de sulfat de mangan, cu adaos de H_2SO_4. Piroluzita artificială (MnO_2), obţinută în urma electrolizei, se macină, se spală şi se usucă, conform necesităţilor impuse de utilizarea MnO_2 în producţia de elemente galvanice. Se dă schema instalaţiei.

Purol, H., Kwasnik, J., Grochowicz, K. şi Jaksik, C., Przem. Chem., **54**, nr. 3, mart. 1975, p. 167—170.

Utilizarea cărbunelui activ metalizat în desulfurarea gazelor. Pentru ultima treaptă de îndepărtare a hidrogenului sulfurat şi a impurităţilor organice cu sulf din gazele reziduale a fost realizat un nou sorbent — cărbune activ cu fier. Capacitatea de desulfurare a cărbunelui activ metalizat a fost verificată printr-un test de lungă durată, la o presiune de 3 ± 1atm şi la un debit de 300 l/h. În primele 5000 de ore, randamentul de desulfurare s-a menţinut la 90%; între 5000 şi 10000 de ore se constată o descreştere liniară a randamentului.

Saleta, L., Chem. Prum., **15**, nr. 2, 1975, p. 67—69.

Utilizarea unei coloane cu umplutură mobilă pentru absorbţia gazelor cu fluor. Se expune principiul de funcţionare a unei coloane de absorbţie cu umplutură mobilă. Coloana a fost experimentată la scară-pilot pentru absorbţia fluorului din gazele provenite din industria îngrăşămintelor chimice. Drept lichid de absorbţie s-a folosit apa; umplutura mobilă era formată din sfere din sticlă goale în interior. S-a stabilit că utilajul cercetat măreşte sensibil viteza şi randamentul procesului de absorbţie. Prin recirculare se pot obţine soluţii cu un conţinut de circa 70 g/l F, gazele evacuate din coloană fiind, practic, libere de fluor.

Adamiec, J., Kudra, T. şi Strumilo, C., Przem. Chem., **54**, nr. 3, mart. 1975, p. 187—189.

CHIMIE ORGANICĂ

Oxidarea în fază gazoasă a izobutanului cu oxigen ozonizat. În lucrare a fost cercetată oxidarea în fază gazoasă, la temperatură scăzută, a izobutanului cu oxigen ozonizat, într-un reactor care permite o amestecare perfectă. Adăugarea de ozon în oxigen are drept scop eliminarea perioadei de inducţie şi conducerea procesului la o temperatură mai scăzută decît cea cu oxigen molecular. Produsele condensabile, după ieşirea din reactor, au fost analizate cu ajutorul cromatografiei de gaze, al spectrometriei de masă şi al unor metode chimice. Pe baza rezultatelor obţinute a fost formulat un mecanism de reacţie.
Se deduce că sistemul izobutan-oxigen ozonizat, în condiţii experimentale adoptate, urmează un mecanism de hidroperoxidare pură, în care izobutanului îi revine rolul de donor de hidrogen. Mecanismul propus poate explica, de asemenea, coeficientul de temperatură negativ observat în intervalul de temperatură 150—250°C — drept un rezultat al competiţiei dintre reacţia de descompunere şi reacţia de eliminare intermoleculară a hidrogenului din radicali peroxidici.

Caprio, V., Insola, A. şi Lignola, P. G., Chim. Ind. (Milano), **57**, nr. 2, febr. 1975, p. 85—88.

Noi sinteze ale unor substanţe odorante monoterpenoide. Datorită faptului că substanţele naturale, respectiv uleiurile eterice, nu mai puteau acoperi cerinţele mereu crescînde ale pieţei cu privire la substanţele odorante terpenoide, s-a recurs la punerea la punct a unor sinteze pentru obţinerea acestor produse.
În articol sînt prezentate procedeele de obţinere a materiilor prime terpenoide şi noi sinteze ale unor produse cu proprietăţi olfactive: monoterpene aciclice (izopren; geraniol-nerol şi linalool, precum şi derivaţii lor; aldehide ale unor monoterpenoide) şi ciclice, respectiv mentol.

Hoffmann, W., Seifen. Öle. Fette, Wachse, **101**, nr. 4, mart. 1975, p. 89—94.

COLORANŢI

Obţinerea derivaţilor pirido-(1,2-a)-pirimidiniului din 2-aminopirimidine, metil-β-clorvinilcetonă şi β-dicetone nesimetrice. S-a stabilit că metil-β-clorvinilcetona reacţionează cu 2-aminopiridinele în prezenţa acidului cloric, cu formare de 4- şi 2-metilderivaţi ai pirido-(1,2-a)-pirimidiniului, în funcţie de substituenţii prezenţi în nucleul piridinic. S-a constatat că β-dicetonele (propionilacetona, 1-etoxiacetilacetona şi 1-ciclopropilbutandiona-1,3) dau, predominant sau total, 2-metilderivaţi, iar benzoilacetona şi metilbenzoilacetona dau 4-metilderivaţi. Toate sărurile de pirimidiniu sintetizate formează coloranţi polimetinici.

Ciuiguk, V. A. şi Hmaruk, A. M., Ucr. Him. J., **41**, nr. 2, febr. 1975, p. 186—188.

MEDICAMENTE

Derivaţi de 1-alchil-2-nitroimidazol-5-il. II. Nitrone N-substituite. A fost preparată o serie de nitrone N-substituite ale 1-metil- şi 1-etil-2-nitroimidazol-5-carboaldehide prin tratarea 1-alchil-2-nitroimidazol-5-carboaldehidelor cu hidroxilamine N-substituite, în etanol absolut. Sînt date randamentele de reacţie şi unele caracteristici a 13 nitrone α-(1-alchil-2-nitroimidazol-5-il)-N-substituite. Au fost făcute teste pe aceşti compuşi pentru a li se determina activitatea lor antimicrobiană.

Cavalleri, B., Ballota, R. şi Arioli, V., Arzneim.-Forsch. (Drug Res.) **25**, nr. 3, mart. 1975, p. 338—340.

AGENŢI ACTIVI DE SUPRAFAŢĂ

Fosfaţi — utilizare la fabricarea detergenţilor. Folosirea fosfaţilor la fabricarea detergenţilor a fost determinată în unele ţări de creşterea rapidă a producţiei de tripolifosfat tetrasodic. Dintre alţi fosfaţi utilizaţi în acelaşi scop, se menţionează pirofosfatul tetrasodic şi pirofosfatul tetrapotasic. Introducerea fosfaţilor în industria detergenţilor a fost mult limitată datorită folosirii lor în industria îngrăşămintelor. Ca urmare, s-au întreprins cercetări de a se găsi înlocuitori adecvaţi pentru fosfaţi. În mică măsură, s-au folosit acidul nitrilotriacetic drept substituent parţial al fosfaţilor sau citratul de sodiu ca substituent al pirofosfatului tetrapotasic. Nici unul dintre aceşti substituenţi nu manifestă însă funcţiile importante de detergenţi ale fosfaţilor ca: dedurizarea apei, îndepărtarea ionilor de metale (Fe şi Mn), emulsionarea grăsimilor şi a uleiurilor, asigurarea unei alcalinităţi necesare etc.
Se prezintă producţia de tripolifosfat tetrasodic şi de fosfor elementar în anii 1964—1974 în S.U.A. şi se indică perspectivele privind obţinerea de detergenţi pe bază de fosfaţi.

Derr, P. F., Hydrocarbon Processing, **54**, nr. 3, mart. 1975, p. 85—87

Cercetarea activităţii superficiale a sărurilor de hidraziniu şi dimetilhidraziniu ale esterilor dialchilici ai acidului sulfosuccinic. S-au sintetizat o serie de noi substanţe superficial active, pe faza sărurilor de hidraziniu şi dimetilhidraziniu ale esterilor dialchilici ale acidului sulfosuccinic, cu formula generală:

$$ROOCCH_2CHCOOR$$
$$\quad\quad\quad

PETROCHIMIE

Dehidrogenarea oxidantă, cu ajutorul oxigenului, a etilbenzenului pînă la stiren. S-a cercetat reacţia de dehidrogenare catalitică a etilbenzenului pînă la stiren, în prezenţa oxigenului, la un raport molar 0,5—3,0 mol O_2/mol etilbenzen, la temperaturi cuprinse între 460 şi 570°C şi la o viteză volumetrică a gazului de 0,3—0,6 $l.h^{-1}$. Drept catalizatori s-au folosit oxizi de Fe, Co şi Mo depuşi pe Al_2O_3. S-a constatat că, în afară de reacţia de dehidrogenare, are loc şi o reacţie de oxidare avansată, al cărei randament varia între 4 şi 30%, în funcţie de raportul dintre O_2 şi etilbenzen. Produsul finit conţine, alături de etilbenzen nereacţionat, 20—50% stiren şi 0,5—1,5% alţi compuşi.

Czarny, Z. şi Stec, E., Przem. Chem., **54**, nr. 3, mart. 1975, p. 178—180

Căile de creştere a randamentului în stiren în procesul de dehidrogenare catalitică a etilbenzenului. A fost studiată influenţa presiunii parţiale a hidrocarburii, a debitului volumetric, a temperaturii şi a înălţimii stratului de catalizator asupra desfăşurării procesului de dehidrogenare a etilbenzenului şi izopropilbenzenului, în prezenţa catalizatorului PO-12. Au fost determinate constantele de viteză ale reacţiei şi valorile energiilor aparente de activare. S-a demonstrat că pe întreaga gamă de parametri studiaţi, selectivitatea rămîne numai o funcţie de conversie şi nu depinde de condiţiile în care se realizează transformarea. Înlocuind apa cu un diluant inert, se realizează o creştere a selectivităţii procesului de dehidrogenare a etilbenzenului.

Taniewski, M. şi Kaernbach, W., Przem. Chem., **54**, nr. 3, mart 1975, p. 174—178.

Expoxidarea fracţiunii C_4 de la piroliză. Epoxidarea olefinelor şi a butadienei din fracţiunea C_4 de la piroliză se realizează prin hidroperoxidul de cumenil la o temperatură de 100±1 °C, cu catalizator de naftenat de molibden. Din punct de vedere cinetic şi al transformării în oxirani C_4, raportul optim între hidroperoxidul de cumenil şi cantitatea totală de olefine şi butadienă este de 1:2,3—2,6, iar durata reacţiei este de 50—60 min. În aceste condiţii, conversia olefinelor şi a butadienei este de circa 25%, conversia hidroperoxidului de cumenil de circa 95%, iar selectivitatea în oxirani, 83—92%. Amestecul de oxirani C_2-C_4 poate fi separat prin rectificare.
Se discută mecanismele unora dintre reacţiile secundare epoxidării.

Talian, I. şi Macho, V., Ropa a Uhlie, **17**, nr. 2, febr. 1975, p. 65—75.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea volumetrică a sărurilor de amoniu şi a ureei în îngrăşămintele chimice. Se prezintă metoda de determinare a sărurilor de amoniu conţinute în îngrăşămintele chimice prin titrare volumetrică cu formaldehidă şi metoda de dozare a ureei sub formă de urează. Ambele metode se aplică după o prealabilă separare a ionului fosfat, sub formă de fosfat feric. Noile metode, verificate pe probe de îngrăşăminte chimice, s-au dovedit reproductibile şi suficient de precise, avînd o eroare relativă de circa 1%.

Mareček, J., Pavlik, I. şi Košarkova, J., Chem. Prům., **25**, nr. 2, febr. 1975, p. 69—71.

Utilizarea celulozei fosfatate pentru absorbţia microcantităţilor de zirconiu, titan şi fier. S-a stabilit că celuloza fosfatată poate absorbi microcantităţi de Zr^{4+}, Ti^{4+} şi Fe^{3+} din soluţii acide. Ionii Zr^{4+} formează cu celuloza fosfatată compuşi mai stabili decît Ti^{4+} şi Fe^{3+}, ceea ce permite separarea zirconiului de elementele însoţitoare. Se face întîi o separare a ionilor de Fe^{3+}, şi Ti^{4+}, prin spălare cu o soluţie de 2—3 N HCl, urmată de desorbţia zirconiului cu o soluţie de carbonat de amoniu. Determinarea cantitativă a zirconiului se face colorimetric, cu arsenazo III.

Kalinina, T. I. şi Tiutina, N. A., J. Pricl. Him., **48**, nr. 3, mart. 1975, p. 599—601.

Determinarea microcantităţilor de aur printr-o metodă bazată pe chimioluminiscenţă. A fost elaborată o nouă metodă de determinare a microcantităţilor de aur, bazată pe reacţia aurului, aflat în soluţie, sub formă de $HAuCl_4$, cu o soluţie alcalină de luminol. Condiţiile optime de efectuare a reacţiei sînt: $(1—2)\cdot 10^{-4}$ mol luminol, pH = 12,2. Intensitatea chimioluminiscenţei depinde de gradul de oxidare a aurului şi de tipul complexului pe care îl formează ionii de aur. Activitatea maximă o are complexul $AuCl_4^-$. Reacţia este inhibată în prezenţa ionilor $S_2O_3^{2-}$, CNS^-, J^-, Br^-, PO_4^{3-}, NH_4^+. Metoda propusă a fost verificată prin determinarea unor cantităţi de 10^{-5}% Au în clorură de sodiu, fără o separare prealabilă a aurului.

Lukovskaia, N. M. şi Bogoslovsckaia, T. A., Ucr. Him. J., **41**, nr. 3, mart. 1975, p. 268—273.

Determinarea urmelor de nichel (II) prin spectroscopie în stare solidă. Recent, au fost puse la punct metode pentru determinarea urmelor de ioni de metale prin fluorescenţă în stare solidă, după preconcentrare prin coprecipitare. Coprecipitarea se poate realiza prin două metode: cu o substanţă anorganică urmată de activare prin calcinare, sau cu un chelat fluorescent, cu un mare exces de agent chelatizant nefluorescent, insolubil în apă. Un agent chelatizant adecvat trebuie să corespundă următoarelor cerinţe: să reacţioneze cu ionul respectiv dînd o coloraţie; să fie selectiv, să aibă o solubilitate redusă în apă, să fie solubil în unii dizolvanţi organici, solubili în apă.
Au fost determinate prin măsurarea absorbţiei luminii (două benzi de absorbţie: 435 şi 570 nm) urme de nichel (II), în stare solidă, după coprecipitare cu un mare exces de α-benzildioximă. Limita de detecţie este de 0,2 μg Ni. Recuperarea metalului se poate realiza chiar din 1 000 ml probă, de exemplu < 1 ng/ml. Unii dintre ionii străini pot interfera analiza. Metoda este simplă, sensibilă şi reproductibilă.

Ryan, D. E. şi Holzbecher, J., Can. J. Chem., **53**, nr. 3, febr. 1975, p. 311—313.

Spectrometrie atomică prin fluorescenţă. Analiza realizărilor trecute şi prezente în domeniul spectrometriei atomice prin fluorescenţă duce la concluzia că această metodă va reprezenta în viitor una dintre principalele metode de analiză rapidă a 2—20 de elemente în concentraţii mici, cum este cazul Cu, Zn, Hg, Pb, Mg, Ag şi Cu, în probe de uleiuri uzate, în aer, apă sau eşantioane biologice şi metalurgice. În viitorul apropiat, aparatele vor cuprinde un monocromator de rezoluţie medie şi apertură mare, un detector fotomultiplicator şi un sistem de afişaj cu detector sincron. Într-un viitor mai îndepărtat, va fi dezvoltat un spectrometru de explorare rapidă cu laser, care va permite extinderea gamei de aplicaţii analitice în medicină, agricultură, protecţia mediului ambiant, precum şi în industria chimică şi metalurgică.

Winefordner, J. D., Chemtech, febr. 1975, p. 123—127.

DIVERSE

Fotosinteza — resursă de energie şi materiale. Fotosinteza, naturală şi ca proces unitar, este investigată astăzi sub aspectul utilizării ei posibile ca resursă anual reînnoibilă de energie şi materiale. În lumina costului din ce în ce mai mare al recuperării hidrocarburilor din sursele fosile, precum şi al perfecţionării tehnologiilor, conversia hidraţilor de carbon din trestie, sfeclă de zahăr etc. prin fermentare la hidrocarburi poate deveni din nou rentabilă. Pare posibilă şi obţinerea hidrocarburilor prin fermentarea directă a hidraţilor de carbon labili din alge şi iarbă de mare, sau fotosinteza directă a hidrocarburilor din Hevea şi alte

specii. La un termen mai îndepărtat, sistemele de sinteză realizate pe baza cunoașterii mai aprofundate a proceselor de fotosinteză vor permite obținere de combustibili, îngrășăminte și energie.

Calvin, M., Kemia-Kemi, 2, nr. 2, 1975, p. 46—57.

Fotografierea diagramelor în raze X ale macromoleculelor. Pentru a se obține fotografii cu distorsiuni minime ale straturilor de rețele orientate, a fost realizat un dispozitiv care obligă cristalul și caseta de film să oscileze în paralel. Se evită astfel efectele de dedublare, caracteristice tehnicii de precesiune, ceea ce este foarte important pentru fotografiile de înaltă rezoluție. Orientarea și centrarea cristalelor se realizează prin tehnica uzuală pentru aparatele de precesiune. Dispozitivul construit, ieftin și simplu, nu introduce o eroare sistematică suplimentară față de cea caracteristică tehnicilor de precesiune și precesiune fără rețea de difracție.

Leijonmarck, M., Rönnquist, O. și Werner, P. E., Chemica Scripta, 7, nr. 2, 1975, p. 49—53.

Obținerea de membrane din polimeri înalți organici și aplicarea lor la separarea și transformarea de substanțe. După prezentarea în mod general a problematicii legate de obținerea și aplicarea membranelor confecționate din polimeri înalți anorganici, se discută cerințele fundamentale pe care trebuie să le satisfacă structurile membranelor pentru diferite scopuri de separare, problemele fundamentale ale proceselor de transport pe membrane și căile de rezolvare referitoare la construcția polimerilor. Sînt menționate posibilitățile principale ale prelucrării polimerilor în vederea obținerii unor structuri adecvate pentru membrane, indicîndu-se în unele cazuri mecanismele de obținere a unor structuri speciale. În final se discută posibilitățile de îmbinare a procesului de separare a substanțelor cu procesul de transformare a substanțelor pe membrane.

Philipp, B. și Purz, H. J., Z. Chem., 15, nr. 3, mart. 1975, p. 81—91

Desfășurarea exploziilor și măsuri de prevenire a exploziilor cauzate de praf și de gaze în recipiente și conducte. Aplicarea unor măsuri de prevenire a exploziilor cauzate de gaze (vapori) sau de praf presupune o evaluare a eficienței lor. Pentru aceasta trebuie să se cunoască, însă, desfășurarea exploziilor în recipiente și conducte.
În recipiente închise, energia exploziei de gaze sau praf combustibil este descrisă prin așa-numita „lege cubică". În conducte, însă, independent de natura substanței combustibile, detonația se poate produce după scurt timp. Desfășurarea exploziei depinde de anumite caracteristici, care permit evaluarea eficacității măsurilor de prevenire. Se dau diferite indicații asupra unor asemenea măsuri de prevenire. În final se arată dispozițiile luate în această problemă la întreprinderile BASF.

Barknecht, W., Chem.-Ing.-Tech., 47, nr. 6, mart. 1975, p. 236—251.

Stabilitatea termică a amestecurilor de reacție. Multe reacții chimice se desfășoară exoterm și conduc, în cazul cînd căldura de reacție rezultă mai repede decît este îndepărtată, o autoîncălzire a amestecului de reacție. Deoarece viteza de reacție crește puternic cu temperatura, reacția se poate desfășura violent, fără să mai poată fi stăpînită. Pentru stăpînirea unor asemenea reacții trebuie să se cunoască stabilitatea termică a amestecului de reacție. Pentru aceasta se pot folosi ca metode de investigare: analiza termodiferențială, teste adiabatice de depozitare la cald și teste adiabatice de reacție. Se dau indicații asupra informărilor obținute prin experimentele menționate și asupra valorificărilor acestora. Metodele descrise au fost verificate experimental pe o serie de exemple: sulfonarea unui nitroderivat aromatic, diazotarea unor amine aromatice, nitrarea a trei derivați ai benzenului. S-a constatat că duratele de inducție a descompunerilor exoterme ale amestecurilor de reacție sînt dependente exponențial de temperatură, așa cum prevede teoria exploziilor cauzate de căldură. De asemenea, în cazul autoîncălzirii în mai multe etape, trebuie să se țină seama de concentrația reactanților.

Grenver, T., Chem.-Ing.-Tech., 47, nr. 6, mart. 1975, p. 230—236.

Caracteristicile geochimice-organice și petrologice ale rocilor calcaroase ca rocă-sursă pentru petrol. A fost studiată structura rocilor calcaroase pe baza petrologiei și geochimiei organice a substanțelor fluorescente din aceste roci. A fost postulată și discutată părerea că conținutul de carbon în rocile generatoare de petrol este mai scăzut decît cel din șisturi. Aprecierea calității acestor roci a fost făcută pe baza conținutului de compuși aromatici, aminoacizi, pigmenți, precum și pe baza datelor analizei termodiferențiale a materiei organice. Cum, însă, aplicarea acestor criterii geochimice—organice la roci negeneratoare de petrol a dat rezultate contradictorii, este necesar să se facă o diferențiere între materia organică primară și cea secundară, ceea ce se poate realiza prin examinarea cu un microscop de fluorescență. Determinarea conținutului de substanțe organice din rocă și datele de analiză termodiferențială folosesc adeseori la stabilirea gradului de transformare a materialului organic. Acest proces este mai lent în roci calcaroase decît în șisturi. Este posibil ca și anumite roci mai vechi să reprezinte surse promițătoare pentru explorarea petrolului.

Chung-Yi, C. Jung-Fen, J., Geochimica, nr. 2, 1974, p. 278—296.

INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE
OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ
Calea Plevnei 139, telefon 49.22.60 CP 2010, București, Sectorul VII

Editor și administrator: I.P.A.C. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 41 04 80 sau 23 91 19; cont virament 30.14.5.03.40, BN R.S.R., filiala sectorului 1; abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii; de vînzare la librăriile din țară: prețul unui exemplar: 8 lei. Taxele poștale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/5949/1974.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 4 4304

tigru

The domestic soap assortments satisfy the housewives all exigencies

two lions

STELA STELA

stela

„Stela" — Enterprise for Soaps — 54, Şos. Colentina,
Telephone: 350366 Telex: 11711 issbr Bucharest—Romania
Industrial Central for Drugs, Cosmetics, Paints and Varnishes
Bucharest, 246 Ion Şulea Bvd.

ROMANIAN MEDICINES

PHARMACEUTICAL SUBSTANCES

Alkaloids from Belladonna, Analgesics, antipyretics, antirheumatics

Anaesthetics, Anti-atherogenic substances, Fermentation antibiotics, Semi-synthesis antibiotics,

Antidiabetic substances, Digitalic glycosides, Bacteriostatic sulphamides, Diuretic sulphamides,

Tranquillizers, Tuberculostatics, Vitamins,

PHARMACEUTICAL SPECIALITIES

Antibiotics, Sulphamides, Tuberculostatics, Fungicides,

Antitricomonal drugs, Antidiabetic drugs, Antehypophysal and thyroidal hormones,

Enzymes, Vitamins, Hypocholesterolemia-inducing drugs, Anorexic drugs,
Anti-allergic and calcium therapy, Tonics, trophics, reconstituents,
Anti-Parkinson drugs, Tranquillizers, Analgesics, antipyretics, antirheumatics,

Parasympathicolytics-spasmolytics, Local anaesthetics, Anti-tussive drugs, Cardiotonics, Anti-anaemic drugs,

Anticoagulants, Diuretics, Digestive enzymes Intestinal antiseptics, Choleretics,

ORIGINAL ROMANIAN DRUGS

Gerovital H_3 ®, Aslavital ®, ETO®,

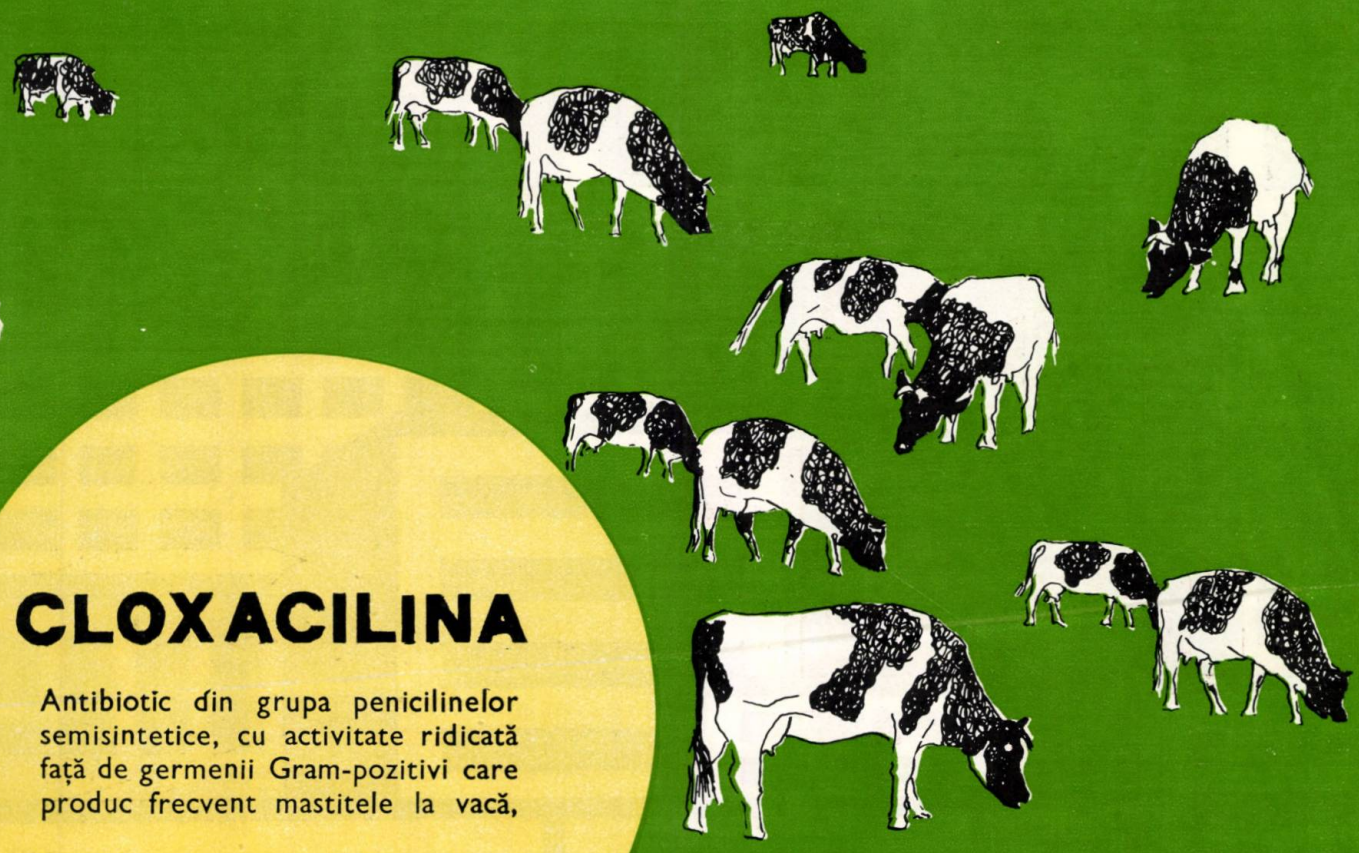
Folcisteina U®, Gastrofibran ®,

Pelox, Microtablets for antibiograms,

Boicil forte, Strevital.

INDUSTRIAL CENTRAL FOR DRUGS, DYESTUFFS, COSMETICS AND LACKERS
246, Ion Şulea Bvd, BUCHAREST–ROMANI

un „nu-u-u!" hotărît mastitelor la vaci !



CLOXACILINA

Antibiotic din grupa penicilinelor semisintetice, cu activitate ridicată față de germenii Gram-pozitivi care produc frecvent mastitele la vacă,

suspensie

*

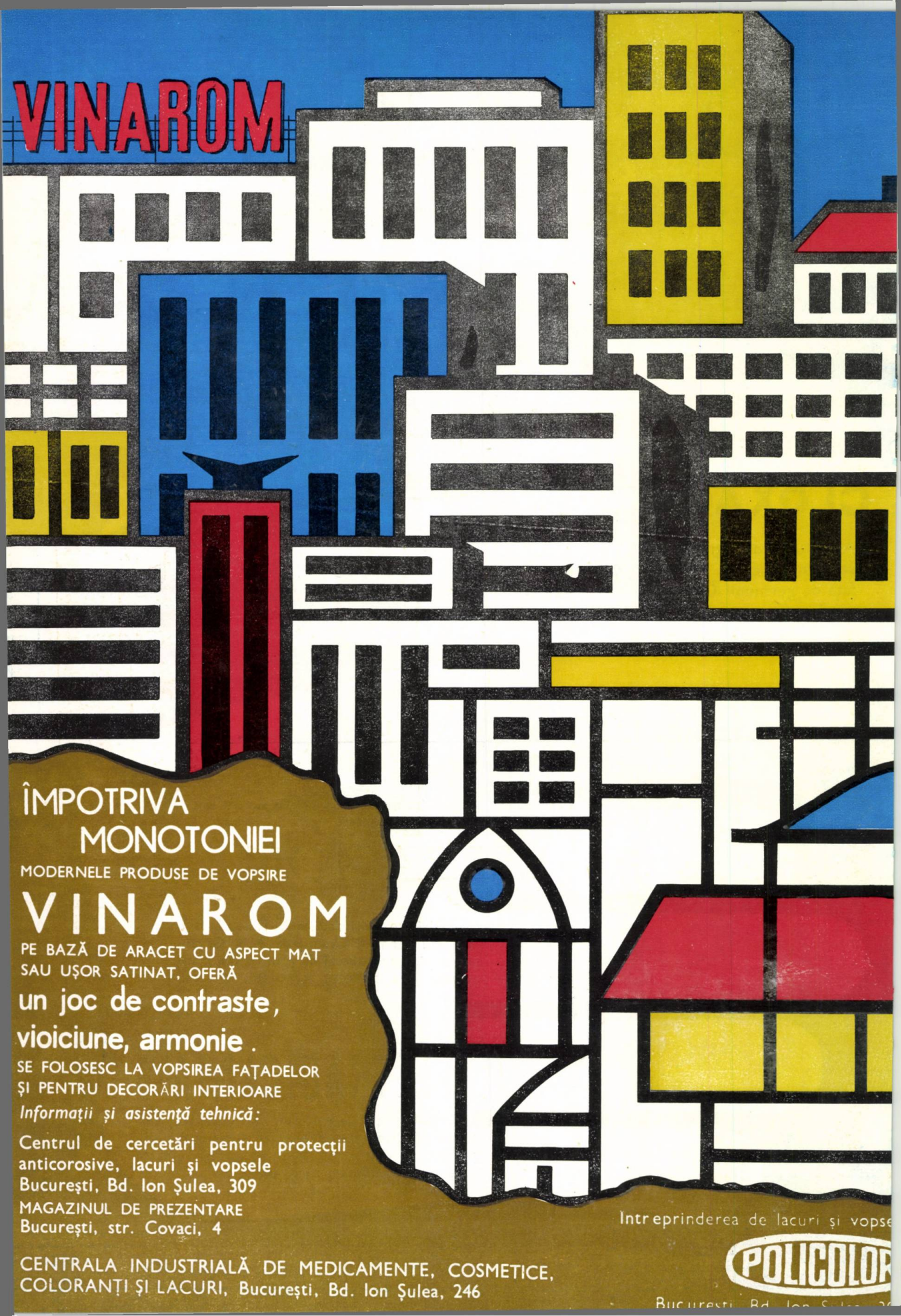
MIBAZON

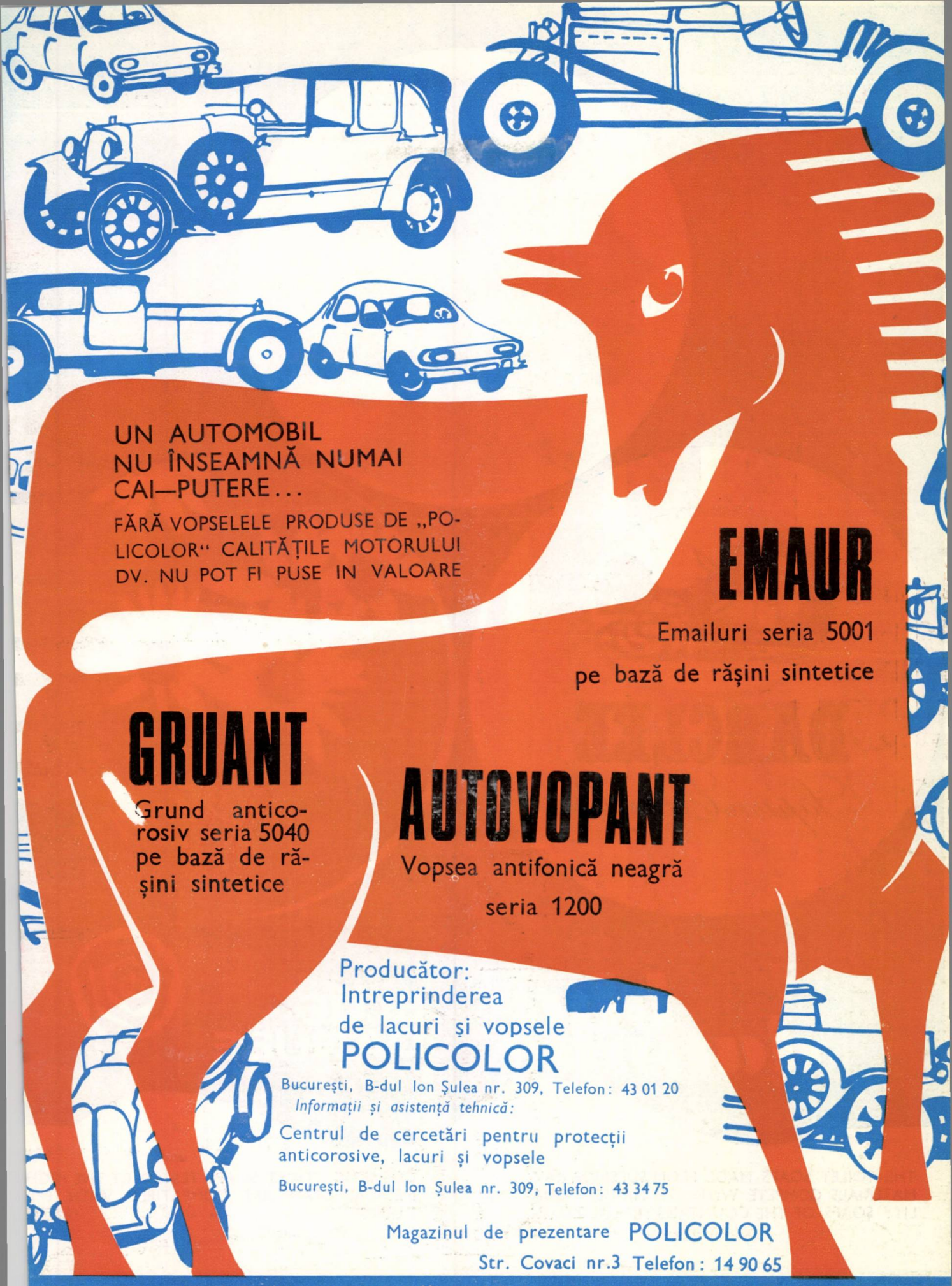
Activitate antibacteriană ridicată față de unii germeni Gram-pozitivi și Gram-negativi, răspunzători de producerea mastitelor la animale și, îndeosebi, la vacă.

OXITETRACICLINA

Antibiotic cu spectru larg de activitate, cu acțiune bacteriostatică față de bacterii Gram-pozitive și Gram-negative, care produc infecțiile glandei mamare la animale.

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI
Bd. Ion Șulea, 246, București


VINAROM
ÎMPOTRIVA
MONOTONIEI
MODERNELE PRODUSE DE VOPSIRE
VINAROM
PE BAZĂ DE ARACET CU ASPECT MAT
SAU UȘOR SATINAT, OFERĂ
un joc de contraste,
vioiciune, armonie .
SE FOLOSESC LA VOPSIREA FAȚADELOR
ȘI PENTRU DECORĂRI INTERIOARE
Informații și asistență tehnică:
Centrul de cercetări pentru protecții
anticorosive, lacuri și vopsele
București, Bd. Ion Șulea, 309
MAGAZINUL DE PREZENTARE
București, str. Covaci, 4
Intreprinderea de lacuri și vopse
POLICOLOR
CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE,
COLORANȚI ȘI LACURI, București, Bd. Ion Șulea, 246
București, Bd. Ion Șulea, 24



UN AUTOMOBIL
NU ÎNSEAMNĂ NUMAI
CAI—PUTERE...

FĂRĂ VOPSELELE PRODUSE DE „POLICOLOR" CALITĂȚILE MOTORULUI DV. NU POT FI PUSE IN VALOARE

EMAUR

Emailuri seria 5001
pe bază de rășini sintetice

GRUANT

Grund anticorosiv seria 5040 pe bază de rășini sintetice

AUTOVOPANT

Vopsea antifonică neagră seria 1200

Producător:
Intreprinderea
de lacuri și vopsele
POLICOLOR

București, B-dul Ion Șulea nr. 309, Telefon: 43 01 20

Informații și asistență tehnică:

Centrul de cercetări pentru protecții anticorosive, lacuri și vopsele

București, B-dul Ion Șulea nr. 309, Telefon: 43 34 75

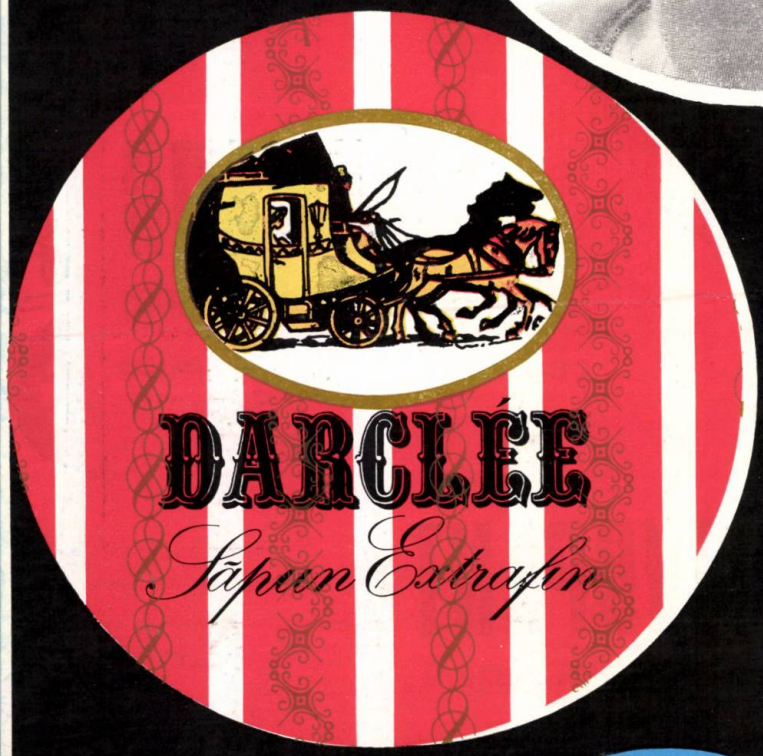
Magazinul de prezentare POLICOLOR
Str. Covaci nr.3 Telefon: 14 90 65

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI

Bd. Ion Șulea, 246, București

Cosmetic toilet soaps

Soaps for beautiful women



blue danube

BLUE DANUBE
extra soap

THE TOILET SOAPS MADE FROM SUPERIOR RAW MATERIALS COMPETE WITH THE HIGHEST QUALITY SOAPS OF THE COUNTRIES SPECIALIZED IN.

COSMETIC TOILET SOAPS TESTED BY THE HIGH MEDICAL STAFF ARE COMPATIBLE WITH EPIDERMIS

STELA

Enterprise for Soaps — 54, Şos. Colentina, Telephone: 350366, Telex: 11711 issbr
Bucharest — Romania

INDUSTRIAL CENTRAL FOR DRUGS, COSMETICS, PAINTS AND VARNISHES Bucharest, 246 Ion Şulea Bvd

Intreprinderea de detergenți Timișoara

Calea Buziașului nr. 3—5; Telefon: 35365; Telex: 013281

FDT

BIOTIM·BIOTIM·BIOTIM·BI

NOU

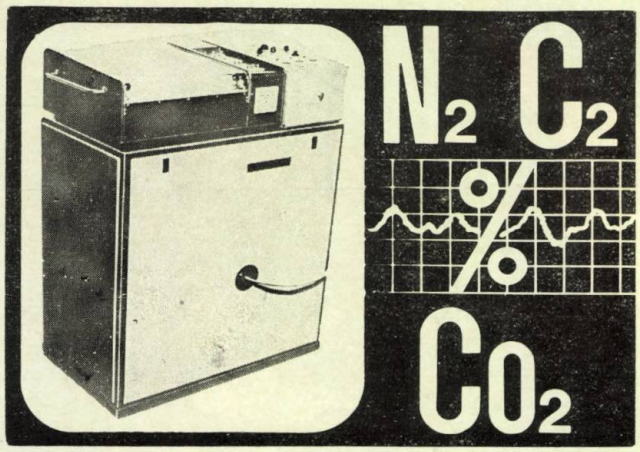
BIOTIM

Detergent
cu enzime
pentru
înmuiere
și prespălare

BIOTIM

OTIM·

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE MEDICAMENTE,
COSMETICE,
COLORANȚI ȘI LACURI
București
Bd. Ion Șulea, 246



Spectrometrul masă de mx—6202

aparat pentru cercetarea schimbului de gaze al organismului uman în condiții clinice

DESTINAT STUDIULUI FIZIOLOGIEI RESPIRAȚIEI, STABILIRII DIAGNOSTICULUI ANUMITOR BOLI, ANALIZEI CHIMICE, CONTROLULUI RESPIRAȚIEI ÎN TIMPUL INTERVENȚIILOR CHIRURGICALE PRIN ANALIZA SIMULTANĂ A CONȚINUTULUI DE AZOT, OXIGEN ȘI BIOXID DE CARBON ÎN AERUL EXPIRAT.

Caracteristici tehnice generale

Posibilitatea înregistrării masei fiecărui component, u.a.m.	12÷44
intervalul de de măsură, % de volum	
N_2 și O_2	0÷10;0÷100
CO_2	0÷10

Exportator: VIO

Techsnabexport

URSS, MOSCOVA, Telex: 7628

Între 22 și 31 august 1975 la MOSCOVA (VDNH, pavilionul chimiei) va avea loc EXPOZIȚIA NAȚIONALĂ A REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA „ROMÂNIA AZI"

în cadrul căruia industria chimică românească este larg reprezentată.

FIȚI BINEVENIȚI la expoziția „ROMÂNIA AZI"!

22—31 августа 1975 года в МОСКВЕ (ВДНХ, павильон химии) состоится НАЦИОНАЛЬНАЯ ВЫСТАВКА СОЦИАЛИСТИЧЕСКОЙ РЕСПУБЛИКИ РУМЫНИИ «РУМЫНИЯ СЕГОДНЯ»,

в рамках которой широко представлена румынская химическая промышленность.

ДОБРО ПОЖАЛОВАТЬ на выставку «РУМЫНИЯ СЕГОДНЯ»!

INTREPRINDEREA DE COLORANȚI COLOROM—CODLEA

Str. Armatei, 27 Telefon: 51301-2-3 Telex: 012251

produce pentru industria textilă:

Coloranți—direcți, direcți rezistenți la lumină, de sulf, de cadă, acizi, acizi cu rezistențe superioare, acizi cromatabili, Magra, Melacril®, Semilînă, de dispersie, reactivi

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI

București, Bd. Ion Șulea, 246

Combinatul chimic „Victoria"

Orașul VICTORIA, județul BRAȘOV
Aleea Uzinei nr. 8,
telefon interurban 11120
telex 012615 — 012619

livrează:

amoniac comprimat și în soluție de 20 și 25%
acid azotic tip 49, 96 și 98%
azotat de amoniu tehnic
bicarbonat de amoniu tehnic și alimentar
sulfat și hidrat de hidrazină
acid sulfuric pentru acumulatori tip 37, 92 și 98
sulfit de sodiu tehnic anhidru
sulfisol (soluție de sulfit de sodiu)
metanol
formol tip 29 și 37
fenoform (amestec de fenol cu formol concentrat)
paraformaldehidă
hexametilentetramină tehnică și farmaceutică
adezivi ureo-formaldehidici:

- Urelit P — pentru încleierea plăcilor aglomerate
- Urelit C — pentru încleierea placajelor
- Urelit R — pentru încleierea lemnului la rece

rășini ureo-formaldehidice modificate:

- Urelit HM — pentru industria hîrtiei
- Urelit IS — pentru impisliturl de sticlă
- Viopret TR — pentru apreturi textile

rășini furanice pentru miezuri de turnătorie:

- Urelit FR-1 și FR-2 cu întărirea la rece, pentru fontă
- Urelit FR-3 cu întărire la rece, pentru oțel
- Urelit FC-2 cu întărire la cald

întăritor pentru rășini;
rășini schimbătoare de ioni:

- Vionit CS-3 cationit puternic acid
- Vionit CS-32 cationit puternic acid macroporos
- Vionit CC-1 cationit slab acid
- Vionit CC-11 cationit slab acid macroporos
- Vionit AT-1 anionit puternic bazic
- Vionit AT-11 anionit puternic bazic macroporos

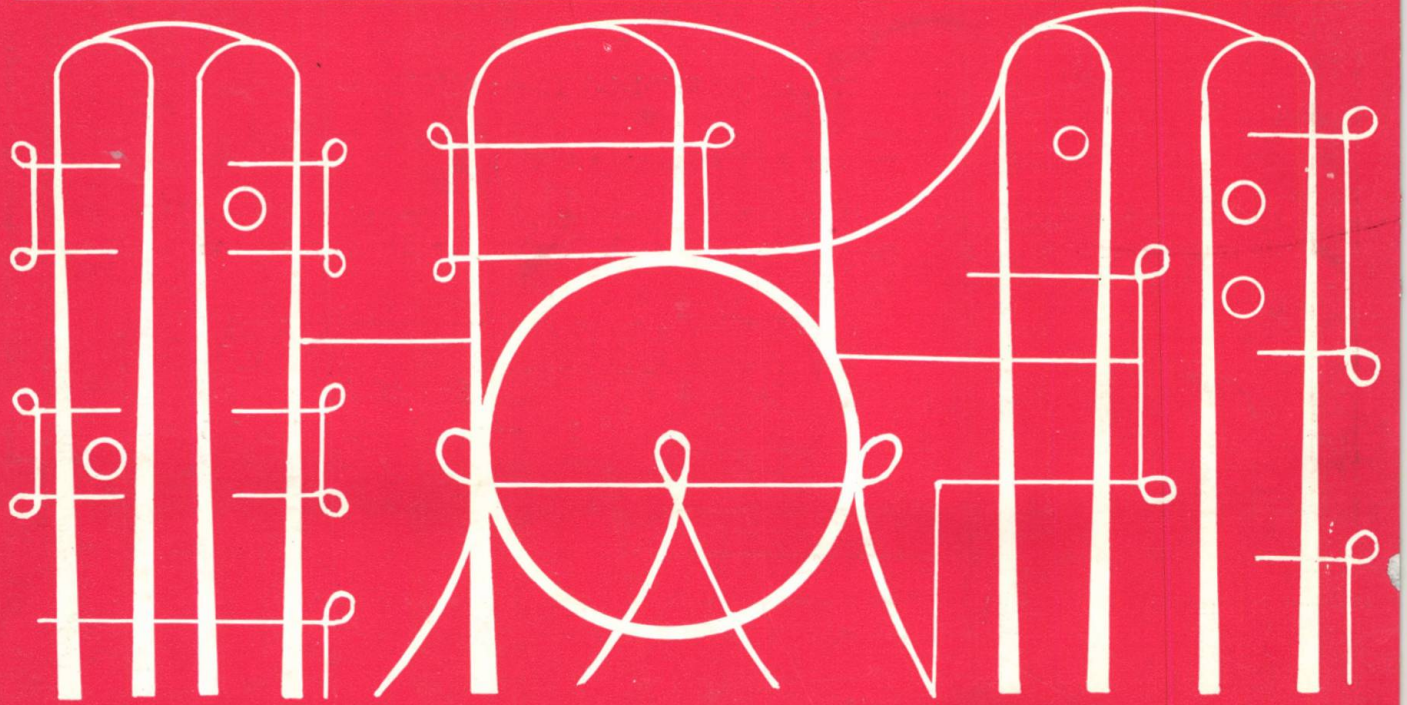
nitroceluloză pentru lacuri:

- umectată cu etanol, plastifiată, pigmentată, în diferite culori, N. C. solvită

clei de nitroceluloză pentru industria încălțămintei
produse prelucrate din materiale plastice:

- plase, saci, butoaie din polietilenă, țevi P.V.C. și polietilenă ⌀40 — 50 — 63

bisulfitformaldehidă
rășini fenoformice
Anilină, derivați ai anilinei.



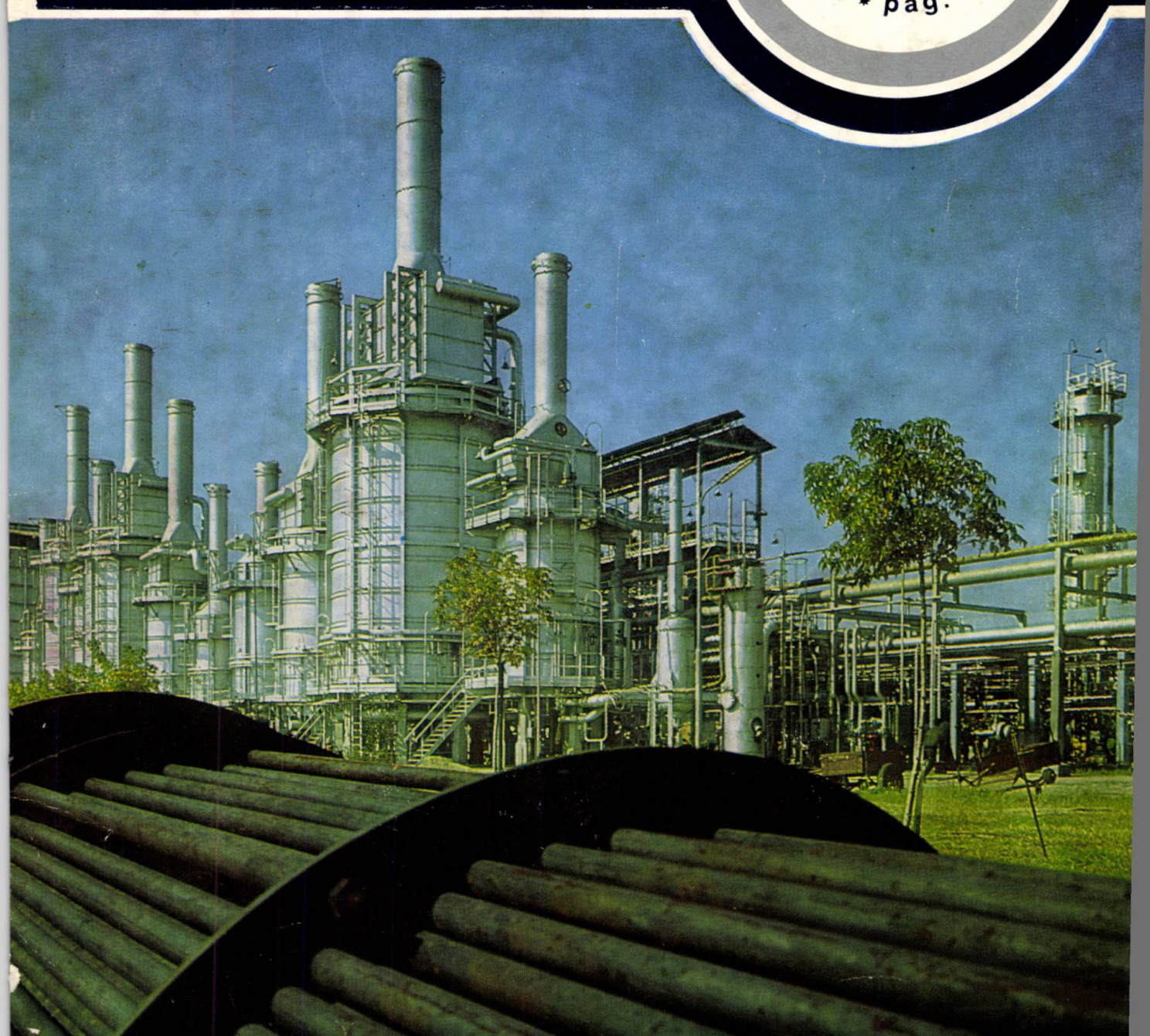
revista de chimie

R

REFERATIVA

* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

* august 1975 *
8
* vol. 26 * pag. 629-716 *



* INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETARI CHIMICE * BUCURESTI-ROMANIA *

ROMANIAN MEDICINES

PHARMACEUTICAL SUBSTANCES

Alkaloids from Belladonna, Analgesics, antipyretics, antirheumatics

Anaesthetics, Anti-atherogenic substances, Fermentation antibiotics, Semi-synthesis antibiotics,

Antidiabetic substances, Digitalic glycosides, Bacteriostatic sulphamides, Diuretic sulphamides,

Tranquillizers, Tuberculostatics, Vitamins,

PHARMACEUTICAL SPECIALITIES

Antibiotics, Sulphamides, Tuberculostatics, Fungicides,

Antitricomonal drugs, Antidiabetic drugs, Antehypophysal and thyroidal hormones,

Enzymes, Vitamins, Hypocholesterolemia-inducing drugs, Anorexic drugs,
Anti-allergic and calcium therapy, Tonics, trophics, reconstituents,
Anti-Parkinson drugs, Tranquillizers, Analgesics, antipyretics, antirheumatics,

Parasympathicolytics-spasmolytics, Local anaesthetics, Anti-tussive drugs, Cardiotonics, Anti-anaemic drugs,

Anticoagulants, Diuretics, Digestive enzymes Intestinal antiseptics, Choleretics,

ORIGINAL ROMANIAN DRUGS

Gerovital H_3 ®, Aslavital ®, ETO ®,

Folcisteina U®, Gastrofibran ®,

Pelox, Microtablets for antibiograms,

Boicil forte, Strevital.

INDUSTRIAL CENTRAL FOR DRUGS, DYESTUFFS, COSMETICS AND LACKERS

246, Ion Şulea Bvd, BUCHAREST–ROMANIA

revista de chimie

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

• chimie
• inginerie chimică
• utilaj chimic

august 1975 * 8 * vol. 26 * pag. 629-716

AL. POPESCU și A. SZABO

Cinetica reacției de oxidare a alcoolului metilic la aldehidă formică în prezența catalizatorului ternar $MoO_3 — Fe_2O_3 — Bi_2O_3$ 629

M. GRUIA, S. NOWAK, H. G. VIEWEG, K. ANDERS și R. FELDHAUS

Noi procese pentru transformarea catalitică a hidrocarburilor parafinice și olefinice la aromate 635

D. NEGOIU și D. M. LUPU

Contribuții la chimia acidului α-piridilacetic. Sinteza unor compuși chelați 639

C. SAVU și R. C. ȚUNESCU

Considerații privind hidrogenarea motorinelor 644

R. MIHAIL și A. WOINAROSCHY

O metodă de optimizare a proceselor complexe utilizînd transformata unui model. Aplicație la piroliza hidrocarburilor ușoare 648

O. IORDACHE, A. ZAHARIA și L. GEORGESCU

Metodă pentru determinarea compoziției amestecurilor de acizi polifosforici 658

R. RUSSU și C. BOHÎLȚEA

Granularea sitelor moleculare de tip X cu amestecuri de argile. IV 661

S. SÎRBU și C. BOCĂNECI

Rolul reacției pozitive la regulatoarele discontinue utilizate la încălzirea aparatelor tehnologice 665

F. ATANASIU

Tratarea chimică a apei în centralele nucleare 669

O. RADOVICI și M. V. POPA

Rezistența la fracturare a cîtorva oțeluri de înaltă rezistență mecanică în mediu de acid clorhidric 672

N. MOȘESCU, G. KALMUȚCHI și S. BADEA

Determinarea sodului prin fotometrie de flacără în unele tipuri de catalizatori 677

V. IOSOF, Ș. MIHALKA și E. COLIOS

Dozarea Cu, Pb, Zn din produsele miniere prin spectrofotometrie de absorbție atomică 680

GR. TĂUTU

Determinarea fotocolorimetrică a iodului, iodatului și periodatului utilizînd 2,6-diclorfenoldihidroindofenolul 685

E. BULAC, A. DĂESCU și M. BĂSCEANU

Determinarea zincului în prezența aluminiului, fierului, calciului și magneziului 689

I. CRĂCIUN

Studii de extracție în sistemul Au(III)—HCl—alcooli ciclici saturați (ciclopentanol, ciclohexanol) 692

D. CEAUȘESCU

Stabilirea pe cale grafică a valorii medii, abaterii standard, intervalului de încredere și normalității distribuției, în cazul selecțiilor mici de date chimico-analitice 696

I. JIANU

Determinarea cantitativă în ultraviolet a înălbitorilor optici din detergenții Tim și Deval 700

O prezență de prestigiu a chimiei românești
Interviu cu Frantisek Žurek, adjunct al ministrului comerțului exterior al R.S. Cehoslovace 702

Noutăți pe meridiane 703

Din țările socialiste 711

Cronică 647

Documentare 713

Știri din întreprinderi 657

Recenzii 634 712

Brevete 646, 660, 671, 679, 684 710

CONTENTS

A. POPESCU, A. SZABO

Kinetics of the Oxidation of Methyl Alcohol to Formaldehyde in the Presence of Mo O_3—Fe_2O_3—Bi_2O_3 Ternary Catalyst 629

M. GRUIA, S. NOWAK, H. G. VIEWEG, K. ANDERS, R. FELDHAUS

New Processes for the Catalytical Transformation of the Paraffinic and Olefinic Hydrocarbons into Aromatic Ones 635

D. NEGOIU, D. M. LUPU

Contribution to the Chemistry of the α-Pyridil-Acetic Acid. The Synthesis of Some Chelated Compounds 639

C. SAVU, R. C. ŢUNESCU

Considerations concerning the Gas-Oil Hydrogenation 644

R. MIHAIL, A. WOINAROSCHY

A Method for the Optimization of Complex Processes by Using the Transform of a Model. Application to the Pyrolisis of Light Hydrocarbons 648

O. IORDACHE, A. ZAHARIA, L. GEORGESCU

A Method for Determining the Composition of Polyphosphoric Acid Mixtures 658

R. RUSSU, C. BOHÎLŢEA

The Granulation of the X-Type Molecular Sieves with Clay Mixtures. IV. 661

S. SÎRBU, C. BOCĂNECI

The Role of the Positive Reaction in Discontinuous Regulators Used for Heating the Technological Apparatus 665

F. ATANASIU

The Chemical Treatment of Water in Nuclear Stations 669

O. RADOVICI, M. V. POPA

The Fracturing Resistance of Some Steels of High Mechanical Resistance in Hydrochloric Acid Medium 672

N. MOŞESCU, G. KALMUŢCHI, S. BADEA

Iodine Determination by Flame Photometry in Some Catalyst Types 677

V. IOSOF, S. MIHALKA, E. COLIOS

The Determination of Cu, Pb, Zn in Mineral Products by Atomic Adsorption Spectrophotometry 680

GR. TĂUTU

The Photocolorimetric Determination of Iodine, Iodate and Periodate by Means of 2,6-Dichlorephenoldihydroindophenol 685

E. BULAC, A. DĂESCU, M. BĂCEANU

Zinc Determination in the Presence of Aluminium, Iron, Calcium and Magnesium 689

I. CRĂCIUN

Extraction Studies in the System Au (III)-HCl-Saturated Cyclical Alcohols (Cyclopentanol, Cyclohexanol) 692

D. CEAUŞESCU

Establishing by Graphical Way the Mean Value, the Standard Deviation, the Reliability Interval and the Distribution Normality in the Case of Small Data Selections 696

I. JIANU

The Quantitative Determination in Ultraviolet of Optical Bleachers in Tim and Deval Detergents 700

If you are interested in getting in touch with the authors please write to: Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010

СОДЕРЖАНИЕ

А. ПОПЕСКУ, А. САБО

Кинетика реакции окисления метилового спирта до формальдегида в присутствии тройного катализатора MoO_3—Fe_2O_3—Bi_2O_3 629

М. ГРУЯ, С. НОВАК, Х. Г. ФИВЕГ, К. АНДЕРС, Р. ФЕЛЬДГАУС

Новые процессы каталитического превращения парафиновых углеводородов в ароматические углеводороды 635

Д. НЕГОЮ, Д. М. ЛУПУ

В связи с химией α-пиридилуксусной кислоты. Синтез некоторых хелатных соединений 639

С. САВУ, Р. ЦУНЕСКУ

К вопросу гидрирования дизельных масел 644

Р. МИХАИЛ, А. ВОЙНАРОСКИ

Метод оптимизации комплексных процессов при помощи преображенной модели. Применение к пиролизу легких углеводородов 648

О. ИОРДАКЕ, А. ЗАХАРИЯ, Л. ДЖОРДЖЕСКУ

Метод определения состава смеси полифосфорных кислот 658

Р. РУССУ, К. БОХЫЛЦЯ

Гранулирование молекулярных сит типа X при помощи глинистых смесей. IV. 661

С. СЫРБУ, К. БОКЭНЕЦ

Роль положительной реакции прерывных регуляторов, применяемых при нагреве технологического оборудования 665

Ф. АТАНАСИУ

Химическая обработка сточных вод атомных электростанций 669

О. РАДОВИЧ, В. М. ПОПА

Сопротивление к разрыву некоторых механически высокопрочных сталей в солянокислых средах 672

Н. МОШЕСКУ, Г. КАЛМУЦКИ, С. БАДЯ

Определение йода в некоторых типах катализаторов при помощи пламенной фотометрии 677

В. ИОСОФ, С. МИХАЛКА, Е. КОЛИОС

Определение Cu, Pb, Zn в минеральных продуктах при помощи атомно-абсорбционной спектрофотометрии 680

ГР. ТЭУТУ

Фотоколометрическое определенене йода, йодата и перийодата при помащи 2,6-дихлорфенолдигидроиндофенола 685

Е. БУЛАК, А. ДЭЕСКУ, М. БЭСЧАНУ

Определение цинка в присутствии алюминия,кальция и магния 689

И. КРЭЧУН

Изучение экстракции в системах Au (III)—HCl—насыщенный циклоалкоголь (циклопентанол, циклогексанол) 692

Д. ЧАУШЕСКУ

Графическое определение среднего значения, стандартного отклонения интервала доверенности и нормальности распределения при малом выборе химико-аналитических данных 696

И. ЖИАНУ

Количественное определение в уф-излучении оптических отбеливателей из моющих веществ типа «Тим» и «Девал» 700

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу: Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Bucureşti, C. P. 2010

INHALT

A. POPESCU, A. SZABO

Kinetik der Oxydationsreaktion des Methylalkohols gegenüber Formaldehyd in Gegenwart des ternären Katalysators Mo O_3 – Fe_2O_3 – Bi_2O_3 629

M. GRUIA, S. NOWAC, H. G. VIEWEG, K. ANDERS, R. FELDHAUS

Neue Prozesse zur katalytischen Umwandlung der parafinischen und olefinischen Kohlenwasserstoffe in Aromate 635

D. NEGOIU, D. M. LUPU

Beiträge zur Chemie der α-Pyridil-Essigsäure. Synthese chelatischer Verbindungen 639

C. SAVU, R. C. ŢUNESCU

Betrachtungen in bezug auf die Hydrierung der Gasöle 644

R. MIHAIL, A. WOINAROSCHY

Optimisierungsverfahren komplexer Prozesse durch Anwendung der Transformata eines Modells. Anwendung bei der Pyrolyse leichter Kohlenwasserstoffe 648

O. IORDACHE, A. ZAHARIA, L. GEORGESCU

Verfahren zur Bestimmung der Zusammensetzung von Polyphosphorsäuregemischen 658

R. RUSSU, C. BOHÎLŢEA

Körnung der Molekularsiebe, Typ X mit Tongemischen. IV 661

S. SÎRBU, C. BOCĂNECI

Rolle der positiven Reaktion zur diskontinuierlichen Regler, für das Erwärmen technologischer Geräte 665

F. ATANASIU

Chemische Behandlung des Wassers in Atomkraftwerken 669

O. RADOVICI, M. V. POPA

Bruchfestigkeit einiger Stähle von hoher mechanischer Festigkeit in salzsäurehaltigem Medium 672

N. MOŞESCU, G. KALMUŢCHI, S. BADEA

Bestimmung des Jods durch Flammphotometrie in einigen Katalysatorentypen 677

V. IOSOF, S. MIHALKA, E. COLIOS

Nachweis des Cu, Pb, Zn aus Mineralprodukten durch atomare Absorbtionsspektrophotometrie 680

GR. ŢĂUTU

Photokolorimetrische Bestimmung des Jods, Jodits und Perjodits durch 2,6 – Bichlorphenoldiahydroindophenol 685

E. BULAC, A. DĂESCU, M. BĂSCEANU

Nachweis des Zinks in Gegenwart von Al, Fe, Ca und Mg 689

I. CRĂCIUN

Extraktionsuntersuchtungen im System Au (III) gesättigte, zyklische HCl-Alkohole. (Zykolpenthanol, Zyklohexanol) 692

D. CEAUŞESCU

Graphische Bestimmung des durchschnittlichen Werts der Standardabweichung, des Vertrauungsabstands und der Verteilungsnormalität im Falle kleiner Selektionen von chemisch analytischen Daten 696

I. JIANU

Mengenbestimmung in U.V – Verfahren der optischen Bleichmittel in den Waschmitteln Tim und Deval 700

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Bucureşti, C.P. 2010

SOMMAIRE

A. POPESCU, A. SZABO

La cinétique de la réaction d'oxydation de l'alcool méthylique à l'aldéhyde formique en présence du catalyseur ternaire Mo O_3 – Fe_2O_3 – Bi_2O_3 629

M. GRUIA, S. NOWAK, H. G. VIEWEG, K. ANDERS, R. FELDHAUS

Nouveaux procédés pour la transformation catalytique des hydrocarbures paraffiniques et oléfiniques en aromatiques 635

D. NEGOIU, D. M. LUPU

Contributions à la chimie de l'acide α-pyridilacétique. La synthèse de certains composés chélates 639

C. SAVU, R. C. ŢUNESCU

Considérations sur l'hydrogénation des gas-oils 644

R. MIHAIL, A. WOINAROSCHY

Une méthode pour l'optimisation des processus complexes en utilisant la transformée d'un modèle. Application à la pyrolyse des hydrocarbures légers 648

O. IORDACHE, A. ZAHARIA, L. GEORGESCU

Méthode pour déterminer la composition des mélanges d'acides polyphosphoriques 658

R. RUSSU, C. BOHÎLŢEA

La granulation des tamis moléculaires du type X avec des mélanges d'argiles. IV 661

S. SÎRBU, C. BOCĂNECI

Le rôle de la réaction positive chez les régulateurs discontinus utilisés au chauffage des appareils technologiques 665

F. ATANASIU

Le traitement chimique de l'eau dans les centrales nucléaires 669

O. RADOVICI, M. V. POPA

La résistance à la fracturation de certains aciers d'une haute résistance mécanique en milieu d'acide chlorhydrique 672

N. MOŞESCU, G. KALMUŢCHI, S. BADEA

Détermination de l'iode par photométrie à flamme dans certains types de catalyseurs 677

V. IOSOF, S. MIHALKA, E. COLIOS

Dosage du Cu, du Pb et du Zn des produits minéraux par spectrophotométrie d'adsorption atomique 680

GR. ŢĂUTU

La détermination photocolorimétrique de l'iode, de l'iodate et du périodate à l'aide du dichlorephénoldihydroindophénol 685

E. BULAC, A. DĂESCU, M. BĂCEANU

La détermination du zinc en présence de l'aluminium, du fer, du calcium et du magnésium 689

I. CRĂCIUN

Etudes d'extraction dans le système Au (III)-HCl-alcools cycliques saturés (cyclopentanol, cyclohexanol) 692

D. CEAUŞESCU

L'établissement par voie graphique de la valeur moyenne, de la déviation standard de l'intervalle de confiance et de la normalité de la distribution dans le cas des petites sélections de données chimico-analytiques 696

I. JIANU

La détermination quantitative en ultraviolet des blanchisseurs optiques des détergents Tim et Deval 700

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Bucureşti, C.P. 2010

Academician doctor inginer Elena Ceaușescu— profesor universitar extraordinar al Universității Naționale Autonome din Mexic

Academician doctor inginer Elena Ceaușescu, directorul general al Institutului central de cercetări chimice, a primit, în ziua de 7 august a.c., în stațiunea Neptun, pe profesor doctor Guillermo Soberon Acevedo, rectorul Universității Naționale Autonome din Mexic, împreună cu soția profesor doctor Socorro Charez de Soberon.

La întrevedere au participat tovarășii Ioan Ursu, președintele Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, și George Ciucu, rectorul Universității din București.

În acest cadru a avut loc solemnitatea înmînării tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu a diplomei prin care i se conferă titlul de profesor universitar extraordinar al Universității Autonome din Mexic.

În alocuțiunea rostită cu acest prilej, rectorul Guillermo Soberon Acevedo a arătat că îi revine plăcuta misiune de a ruga pe tovarășa Elena Ceaușescu să primească titlul de profesor universitar extraordinar al Universității Naționale Autonome din Mexic, pe care marele senat al prestigioasei instituții mexicane de cultură, cu o tradiție de mai bine de patru secole, i-l acordă în semn de profundă stimă și prețuire față de eminenta sa personalitate științifică, pentru activitatea remarcabilă desfășurată pe tărîmul științei, pentru contribuțiile importante aduse la progresul cercetării în domeniul chimiei, la dezvoltarea României, la promovarea colaborării universitare româno-mexicane.

Mulțumind, tovarășa Elena Ceaușescu a subliniat, în alocuțiunea de răspuns, că se simte onorată de acordarea acestui titlu universitar, care reprezintă și o deosebită cinste adusă științei românești, o semnificativă expresie a bunelor relații statornicite între forurile universitare din cele două țări.

Tovarășa Elena Ceaușescu și-a exprimat convingerea că, în spiritul relațiilor de prietenie care leagă popoarele român și mexican, colaborarea dintre oamenii de știință din cele două țări se va dezvolta continuu în interesul ambelor națiuni, al progresului lor economic și social.

După ceremonia înmînării înaltului titlu universitar, tovarășa Elena Ceaușescu s-a întreținut cordial cu oaspeții.

Convorbirea care a avut loc cu acest prilej s-a desfășurat într-o atmosferă de caldă prietenie.

În cinstea zilei de 23 August

Două noi instalații pe platforma petrochimică Pitești

Pe platforma petrochimică din Pitești a intrat în funcțiune principalul obiectiv al celei de-a doua etapă de dezvoltare: instalația de piroliză nr. 2. Noua instalație produce etilenă și propilenă — materie primă necesară în procesul de fabricație al altor unități ale platformei. A intrat în exploatare și instalația de stiren, cea mai mare de acest gen din țară. Instalația este concepută de specialiști români și dotată în întregime cu utilaje realizate în țară. Stirenul stă la baza fabricării copolimerilor stirenici ce urmează a fi realizați în altă instalație a platformei, utilizați pentru obținerea a numeroase produse de uz casnic.

Rafinăria Ploiești a realizat planul cincinal la toți indicatorii

La începutul lunii august a.c. Rafinăria de petrol «Ploiești» a realizat sarcinile propuse pentru actualul cincinal la toți indicatorii. Succesul se datorește creșterii productivității muncii, a randamentului instalațiilor și valorificării superioare a materiilor prime. Colectivul rafinăriei s-a angajat să încheie acest an cu un spor de producție, peste prevederile cincinalului, în valoare de 634 milioane lei.

Crește producția de antibiotice

Datorită perfecționării tehnologiilor de producție, a dezvoltării capacităților existente, Întreprinderea de antibiotice din Iași a realizat cu apropape 7 luni înainte de termen sarcinile planului cincinal. Prin extinderea tehnicii noi și printr-o bună organizare a producției, productivitatea muncii este în acest an cu 77% mai mare decît în 1971. În ultimul timp au fost introduse în fabricație noi produse între care: Oxitetraciclina, Nistatina, Galinicin. La export sînt livrate aproape 20 de sortimente de antibiotice în 25 de țări ale lumii.

Sporirea angajamentului la combinatul chimic Craiova

Colectivul Combinatului chimic-Craiova a realizat în primele 7 luni din acest an, suplimentar, o cantitate de îngrășăminte azotoase ce poate servi la fertilizarea a peste 120 mii hectare de teren agricol. Chimiștii craioveni au hotărît ca, prin utilizarea cu indici superiori a instalațiilor, să producă, peste angajamentul anual, 20 mii tone uree, 2 mii tone nitrocalcar, 500 tone acid acetic, importante cantități de alte substanțe chimice. Valoric, angajamentul la principalii indicatori a fost sporit cu 45 milioane lei la producția globală și cu 30 milioane lei la producția marfă.

Un trimestru avans

Combinatul petrochimic de la Brazi — unitate care prelucrează aproape 30% din producția de țiței a țării și al cărui colectiv a cîștigat un trimestru avans, a realizat, în plus de la începutul anului, derivate de țiței evaluate la circa 60 milioane lei. Această cifră întrece substanțial angajamentul asumat în cinstea zilei de 23 August.

666 000 tone de țiței prelucrate peste plan

La mijlocul lunii iulie colectivul uzinei de petrol de pe platforma petrochimică Borzești, a raportat îndeplinirea prevederilor cincinalului. Au fost, astfel, create condiții ca prin prelucrarea suplimentară a unei cantități de 666 mii tone de țiței, pînă la sfîrșitul anului, să se obțină în plus 315 mii tone benzină, 50 de mii tone substanțe aromatice, 95 mii tone cocs petrolier, precum și alte produse petroliere. Datorită avansului cîștigat, colectivul uzinei de petrol împreună cu cele 12 mari instalații din cadrul uzinei chimice și a uzinei de cauciuc sintetic, care au îndeplinit prevederile cincinalului, vor obține pînă la sfîrșitul anului o producție suplimentară în valoare de aproape un miliard lei.

ALEXE POPESCU*

ALFRED SZABO

Cinetica reacției de oxidare a alcoolului metilic la aldehidă formică, în prezența catalizatorului ternar MoO_3—Fe_2O_3—Bi_2O_3

D.C.542.943.7:547.261

The oxidation reaction of methyl alcohol to formaldehyde in the presence of a ternary catalyst with the following chemical composition: 52% MoO_3, 6% Fe_2O_3 and 42% Bi_2O_3, was studied. The conclusion was drawn that in the case of this catalyst too a redox mechanism is involved via the oxygen included into the catalyst lattice. The rate of both reaction steps (catalyst reduction and reoxidation) are comparatively discussed in terms of a kinetic equation.

În literatura de specialitate au apărut o serie de lucrări referitoare la cinetica procesului de oxidare a alcoolului metilic la aldehidă formică, în prezența catalizatorului binar MoO_3—Fe_2O_3, cu o compoziție corespunzătoare molibdatului normal de fier, cu un exces slab de oxid de molibden [1—3]. De asemenea s-au elaborat diverse scheme ale mecanismului de reacție, considerînd etapele intermediare de reducere și reoxidare a catalizatorului [4—5].

În această lucrare se studiază cinetica procesului în prezența unui catalizator ternar cu compoziția: 52% MoO_3, 6% Fe_2O_3, 42% Bi_2O_3, luîndu-se în considerare și influența fenomenelor de transport, în condițiile reacțiilor rapide și puternic exoterme.

Studiul proceselor izoterme, în reactoare cu flux continuu, nu este legat de erori mari, dacă diametrul granulelor de catalizator nu depășește 1/10 din diametrul reactorului, iar înălțimea stratului și viteza de curgere a gazelor sînt astfel alese încît practic să fie exclusă influența amestecării longitudinale.

La oxidarea alcoolului metilic la aldehidă formică în prezență de catalizatori de oxizi micști, datorită vitezei mari de reacție și, deci, a unei degajări mari de căldură pe unitatea de volum a stratului catalitic, menținerea reactorului în regim izoterm și controlarea regimului termic sînt dificile fără introducerea unor artificii. O bună izotermicitate în lungul reactorului este condiționată de posibilitatea de a se consuma în fiecare strat de catalizator practic toată căldura rezultată ca efect al reacției. Pentru a se asigura această condiție s-a utilizat un cuptor format din aliajul bronz cu aluminiu (10% aluminiu). Încălzirea cuptorului a fost comandată de un termoregulator electronic, printr-o termorezistență de platină, care permitea reglarea temperaturii cu o precizie de $\pm 0{,}5°C$. În reactor catalizatorul a fost diluat cu granule din material inert de aceeași dimensiune. La grade de diluare suficient de ridicate, se reduce viteza aparentă de reacție (pe unitatea de volum a stratului), astfel încît diferențele de temperatură în lungul axei reactorului nu au depășit 3—4°C și, deci, abaterea față de profilul izoterm al temperaturii medii nu a fost mai mare de 1,5—2°C.

În cazul oxidării alcoolului metilic, variația energiei libere ΔG și a constantei de echilibru Kp în funcție de temperatură (tabelul 1) calculate după H o u g e n și W a t s o n [6], arată că reacția:

$$CH_3OH\,(g) + 1/2\ O_2\,(g) = CH_2O\,(g) + H_2O\,(g)$$

Tabelul 1

VALORILE ΔG ȘI K_p LA PRESIUNEA DE 1 ATMOSFERĂ PENTRU REACȚIA DE OXIDARE PARȚIALĂ A ALCOOLULUI METILIC

Temperatură, °K	— ΔG, kcal/gmol	K_p
298	26,266	$1{,}785.10^{19}$
400	25,713	$1{,}115.10^{14}$
500	25,068	$9{,}040{,}10^{10}$
600	24,347	$7{,}371.10^{8}$
700	22,749	$1{,}637.10^{6}$

poate fi considerată practic total deplasată spre dreapta.

Partea experimentală

Avîndu-se în vedere caracteristicile instalației și ale reactorului [7], s-au utilizat pentru studiul reacției de oxidare a alcoolului metilic următoarele domenii de variație a parametrilor de efectuare a determinărilor: temperatura: 200—450°C, viteza volumară:

* S-a împlinit în luna iunie a.c. un an de la încetarea prematură din viață a prof. dr. Alexe Popescu, membru corespondent al Academiei R.S.R., fost șef al catedrei de cinetică chimică a Facultății de Chimie, fost adjunct al ministrului educației și învățămîntului.

În memoria profesorului și omului de știință, ca și pentru informarea specialiștilor asupra preocupărilor sale de cercetare din ultimii ani de viață, publicăm această lucrare referitoare la mecanismul și cinetica unor procese catalitice eterogene.

1—20 $NlCH_3OH$/g catalizator.h, fracția molară de alcool metilic: 1,7—8,3%, fracția molară de oxigen: 2,6—20%, gradul de diluare al catalizatorului: 1/50. Pentru varierea procentelor de fracții molare de oxigen din gazul reactant, aerul a fost diluat cu azot.

Reproductibilitatea rezultatelor s-a asigurat prin menținerea catalizatorului într-un anumit regim de funcționare, pînă s-a asigurat o activitate constantă. Metoda de analiză a produșilor de reacție, precum și caracteristicile materiilor prime au fost descrise într-o lucrare anterioară [8]. Rezultatele experimentale au fost calculate utilizînd randamentul de transformare a alcoolului metilic în aldehidă formică (moli CH_2O/moli CH_3OH) pentru fiecare condiție de lucru.

Rezultate și discuții

Luîndu-se în considerare mecanismul de oxido-reducere prin intermediul oxigenului din rețeaua catalizatorului [1, 2, 5, 9], se poate scrie:

$$CH_3OH + Cat_{ox} \xrightarrow{k_1} CH_2O + H_2O + Cat_{red}$$

$$Cat_{red} + O_2 \xrightarrow{k_2} Cat_{ox}$$

În ambele etape, echilibrul este deplasat spre dreapta:

$$v_1 = k_1 \cdot p^m_{CH_3OH} \cdot [Cat_{ox}] \qquad v_2 = k_2 \cdot p^n_{O_2} \cdot [Cat_{red}]$$

Deoarece pentru o cantitate dată de catalizator:

$$[Cat_{red}] + [Cat_{ox}] = \text{constant} = [C]$$

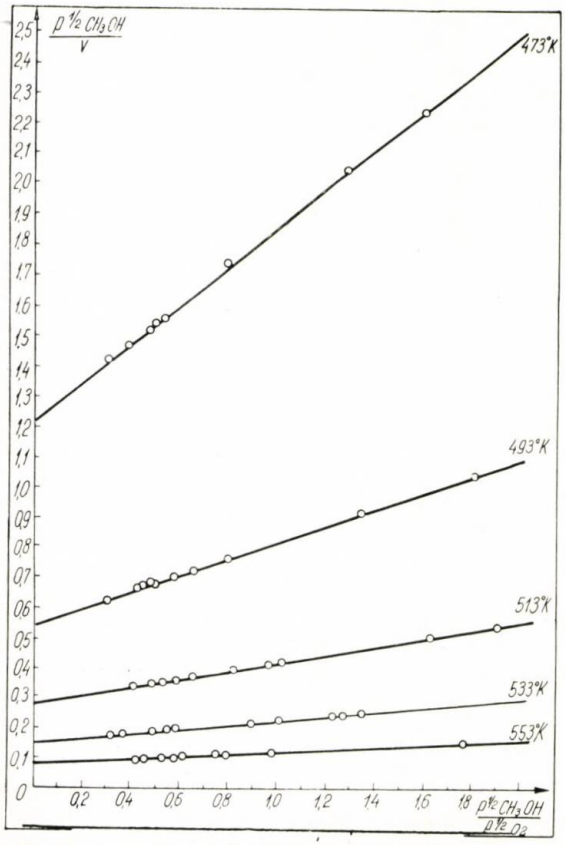


Fig. 1. Corelarea rezultatelor experimentale cu ecuația cinetică.

impunerea condiției de staționaritate duce la:

$$\frac{d\,[Cat_{ox}]}{dt} + \frac{d\,[Cat_{red}]}{dt} = \frac{d\,[Cat]}{dt} = 0$$

În aceste condiții, viteza reacției globale va fi:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2} \quad \frac{P^m_{CH_3OH}}{v} = a(T) + b(T)\,\frac{P^m_{CH_3OH}}{p^n_{O_2}}$$

în care:

$$a(T) = 1/Ck_1 \text{ și } b(T) = 1/Ck_2$$

Astfel, pentru fiecare temperatură de reacție se obține o dreaptă a cărei ordonată la origine reprezintă constanta $a(T)$ și panta, constanta $b(T)$. Verificînd rezultatele noastre cu această ecuație, s-a constatat o bună concordanță pentru cazul $m = n = 1/2$ (fig. 1). Pentru fiecare temperatură la care s-a lucrat s-a obținut o pereche de valori a și b proporționale cu inversul constantelor de viteză (tabelul 2).

Tabelul 2

VALORILE CONSTANTELOR a ȘI b

Temperatură, °K	473	493	513	533	553
$a(T)$	1,22	0,54	0,28	0,15	0,08
$b(T)$	0,64	0,28	0,14	0,07	0,04

Din valorile prezentate în tabel se constată că:

$$a \simeq 2b \quad \frac{1}{Ck_1} \simeq \frac{2}{Ck_2} \text{ adică } k_2 \simeq 2k_1$$

viteza etapei a doua, de reoxidare a catalizatorului, este aproximativ de două ori mai mare decît viteza primei etape, ceea ce explică viața destul de lungă a acestui catalizator.

Constantele a și b fiind invers proporționale cu constantele de viteză, este posibil ca din dependența lor de inversul temperaturii absolute (fig. 2) să se calculeze energia aparentă de activare a procesului. Energiile de activare obținute sînt: $E_1 = 17{,}9$ kcal/mol și $E_2 = 18{,}3$ kcal/mol. Se poate considera $E_1 \simeq E_2 \simeq 18{,}1$ kcal/mol.

Rezultatele obținute în studiul cineticii reacției de oxidare a alcolului metilic la aldehidă formică, efectuată în condiții izoterme, în prezența catalizatorului sub formă de granule de dimensiuni reduse (0,55 mm diametru), sînt în deplin acord cu ipoteza că mecanismul reacției se poate scinda în două stadii.

Cinetica este, însă, mult mai complexă în cele două stadii, referindu-se la reacții între reactanții în fază gazoasă la suprafața unui solid. Evident, valoarea numerică a exponenților m și n este pur formală și prin introducerea mai multor parametri în ecuația de viteză se obține o concordanță mai bună între rezultatele experimentale și ecuația cinetică respectivă. Se consideră că prin corectarea valorilor aparente a, b, E_1 și E_2, avînd în vedere fenomenele de transport, se poate obține o ecuație cinetică mai complexă, care să reprezinte real procesul de oxidare

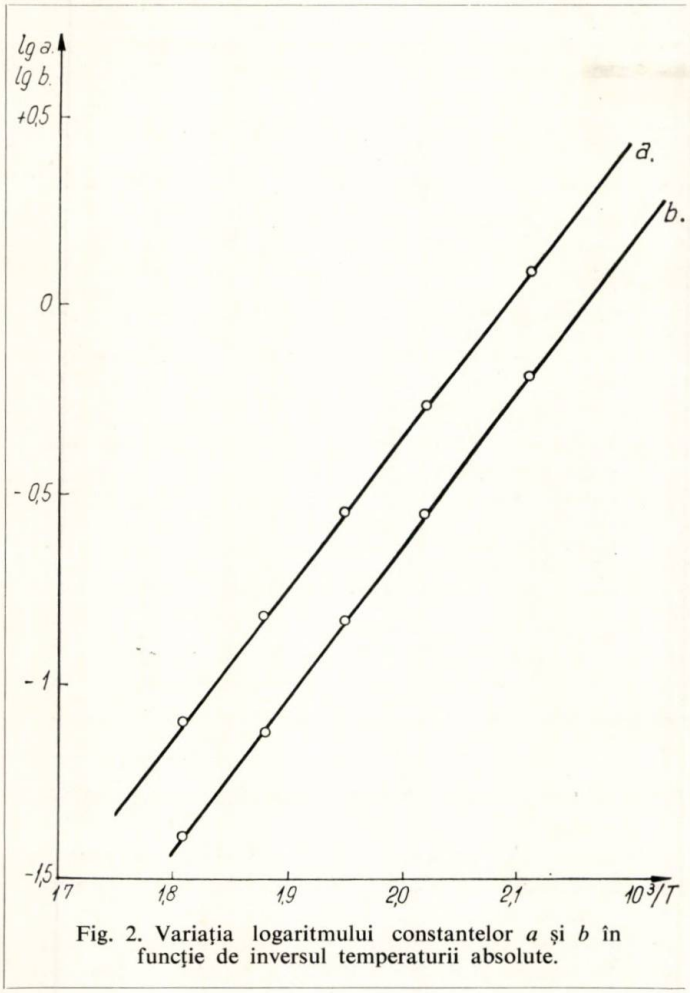


Fig. 2. Variaţia logaritmului constantelor *a* şi *b* în funcţie de inversul temperaturii absolute.

a alcoolului metilic la aldehidă formică pe acest catalizator.

Rezistenţa opusă de fenomenele de transport va genera o diferenţă de concentraţie între reactanţii şi produşii de reacţie, între faza fluidă şi suprafaţa externă de contact fluid—solid, precum şi între aceasta şi suprafaţa masei poroase interioare.

Pentru a verifica dacă difuziunea în film are sau nu vreo influenţă asupra cineticii de reacţie s-a efectuat o serie de determinări, urmînd metoda propusă de mai mulţi autori [10, 11]. Din rezultatele prezentate în figura 3 se constată că pentru toate debitele utilizate, conversia rămîne constantă. Parametrii pentru care rezistenţa datorită difuziunii în film începe să fie sesizabilă reprezintă punctul în care conversia începe să scadă. Din rezultatele obţinute nu se constată o modificare a conversiei, deci în cazul reacţiei de oxidare a alcoolului metilic la aldehidă formică difuziunea în film nu influenţează procesul.

În cazul catalizatorilor solizi se poate considera că reacţia are loc pe toată suprafaţa poroasă accesibilă a catalizatorului. Viteza de reacţie locală depinde de valorile presiunii şi temperaturii prezente local pe suprafaţa solidului, şi numai pentru granule de dimensiuni mult reduse şi viteze de reacţie suficient de mici aceste valori locale coincid cu acelea din faza gazoasă. În caz contrar, în cazul unor reacţii exoterme, cum este reacţia de oxidare a alcoolului metilic, există diferenţe privind concentraţia şi temperatura între faza gazoasă, suprafaţă şi interiorul catalizatorului.

Pentru a ţine seama de neuniformitatea de temperatură şi concentraţie din fiecare granulă de catalizator, se introduce un factor de corecţie, ε, factorul de eficacitate a catalizatorului. În literatura de specialitate [11—16], factorul de eficacitate este definit ca raportul dintre viteza de reacţie medie efectivă din interiorul granulei (v_{ef}) şi viteza de reacţie, care ar trebui să fie pretutindeni în interiorul granulei dacă concentraţia reactanţilor şi temperatura ar fi identice cu valorile lor de pe suprafaţa exterioară,(v_s):

$$\varepsilon = v_{ef}/v_s.$$

Pentru granule de catalizator cu o conductibilitate termică relativ bună, cum este cazul catalizatorului luat în studiu, se poate menţine constantă temperatura în interiorul granulei, dacă dimensiunea acestora este uniformă [17]. Considerînd că această ipoteză este realizată, factorul de eficacitate depinde numai de neuniformitatea concentraţiei reactanţilor. Se poate demonstra [18] că pentru granule izoterme şi pentru o cinetică suficient de simplă, factorul de eficacitate depinde numai de geometria externă a granulei care este inclusă în parametrul adimensional Φ (modulul lui Thiele), $\varepsilon = f(\Phi)$. Modulul lui Thiele [19] depinde, de asemenea, de temperatură şi de concentraţia reactanţilor de pe suprafaţa externă a granulei:

$$\Phi = \frac{V_c}{S_c}\sqrt{\frac{v_s}{c_s \cdot D_{ef}}} = \frac{d_c}{6}\sqrt{\frac{v_s}{c_s \cdot D_{ef}}}$$

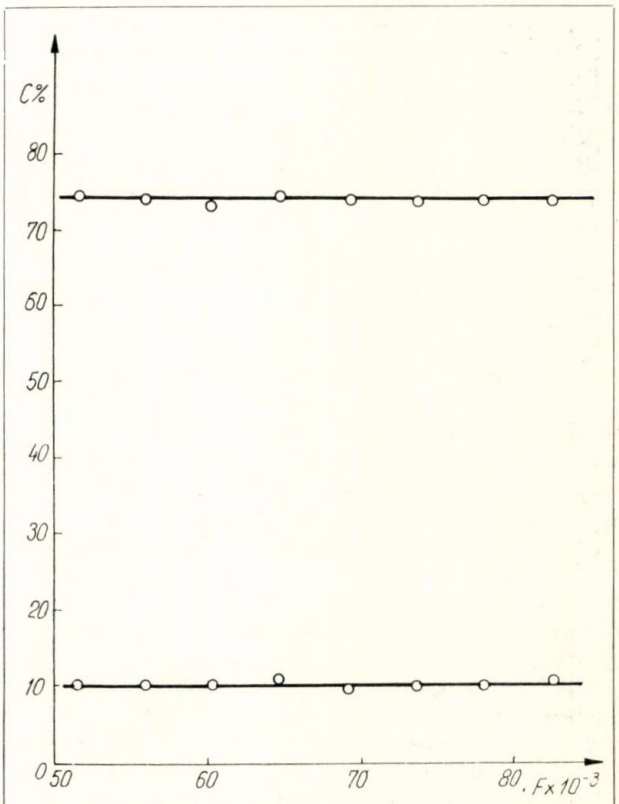


Fig. 3. Verificarea influenţei difuziunii în film în cazul reacţiei de oxidare catalitică a alcoolului metilic la aldehidă formică:
1 — la 195°C; *2* — la 280°C.

Tabelul 3

DATE REFERITOARE LA INFLUENȚA FENOMENELOR DE TRANSPORT

Nr. det.	d_c mm	Temp., °C	W, Ni CH_3OH / h.g. cat	$X_{CH_3OH,\ m}$ %	$X_{O_2,\ m}$ %	p_m atm	τ_i %	$v_m = \tau_i \cdot W$ Ni CH_3OH / h.g. cat	ΔT_m °C	ΔX_m %	T_{sm} °K	$p_{CH_3OH\ sm}$ atm	$p_{O_2,\ sm}$ atm	V_{sm} Ni CH_3OH / h.g. cat.	$a(T_s)$	ε_m	Φ_m
1	3	220	0,85	2,20	20,51	1,028	16,23	0,1380	2	0,042	495	0,0222	0,2106	0,2348	0,5463	0,59	1,85
2	3	270	1,55	4,90	19,97	1,028	47,14	0,7310	13	0,273	556	0,0476	0,2039	2,4874	0,0706	0,29	4,15
3	3	340	1,75	5,67	19,80	1,028	98,86	1,7300	32	0,672	645	0,0514	0,2001	25,3500	0,0071	0,07	14,50
4	3	250	1,75	6,75	19,59	1,026	31,52	0,5520	8	0,168	531	0,0675	0,2001	1,2811	0,1571	0,43	2,74
5	3	350	1,85	4,30	20,10	1,029	93,67	1,7330	24	0,504	647	0,0390	0,2042	22,3000	0,0073	0,08	13,00
6	3	270	3.05	5,67	19,80	1,030	24,15	0,7370	8	0,168	551	0,0567	0,2030	2,2927	0,0822	0,32	3,72
7	3	270	3,25	8,27	19,26	1,028	28,76	0,9350	13	0,273	556	0,0822	0,1966	3,0553	0,0709	0,31	3,85
8	3	335	3,25	6,73	19,59	1,029	76,84	2,4970	33	0,693	641	0,0621	0,1980	24,1087	0,0081	0,10	10,90
9	3	300	3,35	6,73	19,59	1,029	53,88	1,8050	24	0,504	597	0,0640	0,1990	8,4887	0,0232	0,21	5,70
10	3	305	3,35	8,27	19,26	1,028	53,47	1,7910	23	0,483	601	0,0800	0,1955	10,1626	0,0211	0,18	6,60
11	3	300	3,55	8,27	19,26	1,028	54,18	1,9230	25	0,525	598	0,0796	1,1953	9,5846	0,0223	0,20	6,00
12	3	220	3,65	6,73	19,59	1,030	8,06	0,2940	4	0,084	497	0,0684	0,2014	0,4055	0,4996	0,73	1,27
13	3	255	3,65	8,27	19,26	1,029	18,45	0,6730	9	0,189	537	0,0832	0,1972	1,7264	0,1261	0,39	3,02
14	0,55	325	8,75	5,67	19,80	1,044	52,47	4,5910	7	0,147	605	0,0577	0,2059	9,9091	0,0192	0,46	2,52
15	0,55	370	9,25	2,92	20,39	1,069	86,21	7,9740	10	0,210	653	0,0290	0,2169	23,3235	0,0062	0,34	3,50
16	0,55	360	16,25	8,27	19,26	1,054	66,56	10,8160	16	0,336	649	0,0837	0,2012	33,2564	0,0066	0,33	3,62
17	0,55	375	16,75	8,27	19,26	1,057	83,36	13,9630	22	0,462	670	0,0825	0,2011	51,5200	0,0042	0,27	4,48
18	0,55	320	18,25	3,48	20,26	1,079	32,82	5,9900	8	0,168	601	0,0357	2,2177	7,5299	0,0208	0,80	0,94
19	0,55	320	18,75	3,48	3,71	1,080	23,12	4,3350	5	0,105	598	0,0365	0,0395	5,6418	0,0228	0,77	1,10
20	0,55	300	18,75	4,90	19,97	1,071	24 46	4,5860	7	0,147	580	0,0509	0,2131	5,0290	0,0360	0,91	0,32
21	0,55	280	19,50	5,67	5,45	1,070	10,69	2,0840	3	0,063	556	0,0600	0,0580	2,2957	0,0708	0,91	0,32

în care diametrul caracteristic (d_c) al granulei de catalizator este dat de relația: $d_c = 6V_c/S_c$ (unde: V_c este volumul granulei, S_c — suprafața externă).

Dacă se calculează valoarea funcției $v_s(p_{is}, T_s)$ și se cunoaște valoarea lui v_{ef} pentru fiecare determinare, se poate calcula factorul de eficacitate și un coeficient proporțional cu modulul lui Thiele. Prin utilizarea funcției $\varepsilon_m = f(\Phi_m)$ [12, 20] pentru o reacție de ordinul 1/2 se obțin Φ_m și coeficientul de difuziune efectivă (D_{ef}). Această valoare pentru D_{ef} este cu mult mai sigură decît valoarea coeficientului de difuziune efectivă obținută din datele legate de dimensiunile porilor catalizatorului, deoarece valorile obținute din date de porozitate pentru factorul de sinuozitate sînt incerte se consideră că drumul invers, de calculare a factorului de sinuozitate cunoscînd valoarea reală a lui D_{ef}, duce la rezultate mai concludente.

Determinările au fost efectuate cu același catalizator la două granulații diferite (3 și 0,55 mm diametru), rezultatele obținute fiind prezentate în tabelul 3. Valoarea medie obținută pentru coeficientul de difuziune efectivă în intervalul de temperatură considerat este: $D_{ef} = 1{,}31.10^{-2}$ cm²/s.

În acest caz utilizînd valorile coeficientului de difuziune ordinară $D_o = 0{,}55$ cm²/s și coeficientului de difuziune Knudsen $D_K = 0{,}25$ cm²/s, cu ajutorul relației propuse de Satterfield [12], se obține coeficientul global de difuziune $D = 0{,}175$ cm²/s. Cunoscîndu-se din date de porozitate fracțiunea de goluri dintr-o granulă $\Theta = 0{,}42$, se poate calcula factorul de sinuozitate cu relația: $D_{ef} = D \cdot \Theta/\tau$. Valorile acceptate în literatură [12, 15] pentru factorul de sinuozitate sînt cuprinse între valori sub 1 și maximum 10. Dacă nu s-ar cunoaște distribuția de pori a catalizatorului, s-ar putea alege unul dintre cele trei mecanisme de difuziune posibile: 1) mecanismul de difuziune Knudsen, 2) mecanismul de difuziune ordinară, 3) mecanismul de difuziune combinat.

Cunoscîndu-se valoarea $D_{ef} = 1{,}31.10^{-2}$ cm²/s se obțin în cele trei cazuri următoarele valori pentru factorul de sinuozitate: 8, 17 și 5,6. După valorile obținute se poate elimina din discuție mecanismul de difuziune ordinară. Pentru a se putea opta în favoarea mecanismului (1) sau (3), ținîndu-se seama că valorile factorului de sinuozitate sînt 8 și, respectiv, 5,6, trebuie să se cunoască distribuția dimensiunilor porilor catalizatorului. Deoarece porii catalizatorului prezintă dimensiuni și peste 750 Å ($r_{m,\ max\ 1} = 250$ Å și $r_{m,\ max\ 2} = 2500$ Å) [21], nu poate fi vorba de un mecanism de difuziune Knudsen pur. Eliminînd și această posibilitate, rămîne evident să se considere mecanismul de difuziune în cazul prezentat ca un mecanism combinat și să se accepte pentru factorul de sinuozitate valoarea 5,6.

Dacă se urmăresc valorile corespunzătoare factorilor de eficacitate pentru diferite valori ale modulului lui Thiele (fig. 4), se observă:

$$\text{pentru} \quad \begin{matrix} \Phi > 1{,}50 \Rightarrow \varepsilon < 0{,}65 \\ \Phi < 1{,}17 \Rightarrow \varepsilon > 0{,}75 \end{matrix}$$

Dacă valoarea factorilor de eficacitate pentru $\Phi < 1{,}17$ este aproximativ egală cu 1, influența fenomenelor de transport este nesemnificativă. Viteza de reacție efectivă din interiorul granulei de catalizator este aproximativ egală cu viteza de reacție superficială. În caz contrar, trebuie adusă corecția prin factorul de eficacitate, deoarece viteza efectivă de reacție în interiorul granulei de catalizator este egală cu produsul dintre viteza de reacție superficială și factorul de eficacitate $v_{ef} = v_s \cdot \varepsilon$. În acest caz, factorul de eficacitate se calculează cu relația: $\varepsilon = 1{,}17/\Phi$. Această relație se poate utiliza numai în cazul cînd anterior pentru reacția studiată s-a

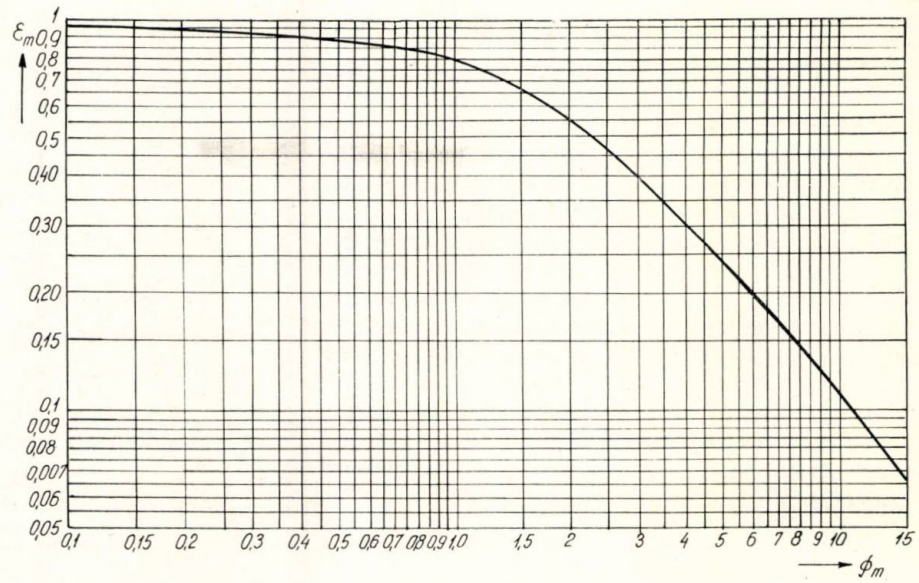


Fig. 4. Diagrama bilogaritmică factor de eficacitate în funcţie de modulul lui Thiele.

găsit corelaţia între factorul de eficacitate şi modulul lui Thiele (fig. 4).

Ţinînd seama că:

$$v_s = \frac{1}{\dfrac{a(T_s)}{p^{1/2}_{CH_3OH,s}} + \dfrac{b(T_s)}{p^{1/2}_{O_2,s}}} \quad \text{şi} \quad b(T_s) \simeq \frac{1}{2} \cdot a(T_s)$$

$$v_s = \frac{p^{1/2}_{CH_3OH,s} \cdot p^{1/2}_{O_2,s}}{a(T_s)\, p^{1/2}_{O_2,s} + \dfrac{1}{2} \cdot p^{1/2}_{CH_3OH,s}}$$

iar $\varepsilon = 1{,}17/\Phi$ în care:

$$\Phi = \frac{d_c}{6} \sqrt{\frac{v_s}{c_s \cdot D_{ef}}} \quad \text{şi} \quad c_s = \frac{p_{CH_3OH,s}}{R \cdot T_s}$$

se obţine pentru factorul de eficacitate:

$$\varepsilon = \frac{7{,}02}{d_c} \cdot v_s^{1/2} \cdot p^{1/2}_{CH_3OH,s} \sqrt{\frac{D_{ef}}{R \cdot T_s}}$$

Viteza efectivă de reacţie va fi:

$$v_{ef} = \frac{p^{?/4}_{CH_3OH,s} \cdot p^{1/4}_{O_2,s}}{a^{1/2}(T_s)\left[p^{1/2}_{O_2,s} + \dfrac{1}{2} \cdot p^{1/2}_{CH_3OH,s} \right]^{1/2}} \cdot \frac{7{,}02}{d_c} \sqrt{\frac{D_{ef}}{R \cdot T_s}}$$

utilizînd o relaţie de aproximare:

$$\frac{p^{1/4}_{O_2,s}}{\left[p^{1/2}_{O_2,s} + \dfrac{1}{2} \cdot p^{1/2}_{CH_3OH,s} \right]^{1/2}} = \frac{p^{1/2}_{O_2,s}}{p^{1/2}_{O_2,s} + \dfrac{1}{4} \cdot p^{1/2}_{CH_3OH,s}}$$

şi reţinînd numai primii doi termeni se comite o eroare mai mică decît 0,001, deoarece $p^{1/2}_{CH_3OH,s} / p^{1/2}_{O_2,s} < 0{,}089$.

În aceste condiţii viteza efectivă de reacţie în interiorul granulelor de catalizator va fi dată de relaţia:

$$v_{ef} = \frac{p^{3/4}_{CH_3OH,s} \cdot p^{1/2}_{O_2,s}}{a^{1/2}(T_s) \cdot p^{1/2}_{O_2,s} + \dfrac{a^{1/2}(T)}{4} \cdot p^{1/2}_{CH_3OH,s}} \cdot \frac{7{,}02}{d_c} \sqrt{\frac{D_{ef}}{R \cdot T_s}}$$

Cunoscînd că în cazul reacţiei superficiale $a(T_s) \sim \simeq 2b(T_s)$ şi notînd:

$$a'(T_s) = a^{1/2}(T_s)$$

$$b'(T_s) = \frac{\sqrt{2}}{4}\, b^{1/2}(T_s),$$

se obţine:

$$v_{ef} = \frac{p^{1/4}_{CH_3OH,s}}{\dfrac{a'(T_s)}{p^{1/2}_{CH_3OH,s}} + \dfrac{b'(T_s)}{p^{1/2}_{O_2,s}}} \cdot \frac{7{,}02}{d_c} \cdot \sqrt{\frac{D_{ef}}{R \cdot T_s}}$$

Deci, pentru a se obţine viteza efectivă de reacţie în interiorul granulelor de catalizator, cunoscîndu-se valorile superficiale ale temperaturii şi presiunilor parţiale, trebuie să se ţină seama de următoarea expresie, care corectează viteza de reacţie superficială:

$$p^{1/4}_{CH_3OH,s} \cdot \frac{7{,}02}{d_c} \sqrt{\frac{D_{ef}}{R \cdot T_s}}$$

Analizîndu-se constantele a', b', a şi b se constată că în interiorul granulelor, cînd frînările datorită fenomenelor de transport sînt importante, viteza de reoxidare a catalizatorului este aproximativ cu un ordin de mărime mai mare decît viteza de reducere, deci viteza procesului global depinde în exclusivitate de viteza primei etape.

Determinîndu-se energia de activare şi utilizîndu-se corecţiile date, se obţine valoarea de 17,8 kcal/mol.

Concluzii

Din studiul efectuat se poate afirma că mecanismul de oxidoreducere prin intermediul oxigenului din reţeaua catalizatorilor [1, 2, 4, 22, 23] poate fi aplicat şi la alte tipuri de oxizi micşti. În cazul catalizatorului luat în studiu se constată că viteza de reacţie globală a oxidării alcoolului metilic la aldehidă formică, utilizîndu-se o granulaţie a catalizatorului de $d_c \simeq$ $\simeq$ 0,55mm, nu este influenţată de fenomenele de transport dacă reacţia este condusă pînă la 300°C. Pentru reacţii conduse la temperaturi de peste 300°C, fenomenele de transport din interiorul structurii poroase a granulelor de catalizator influenţează sensibil viteza de reacţie, fapt indicat de valorile mici ale factorului de eficacitate. Dacă reacţia este efectuată în prezenţa unui catalizator de granulaţie mai mare ($d_c \simeq 3$ mm), influenţa acestor fenomene este apreciabilă indiferent de temperatură.

Bibliografie

1. Jiru, P., Wichterlova, B. şi Tichy, J., Proc Intern. Congr. Catalysis 3rd, Amsterdam 1964. North-Holland Publ. Co, 1965. I, p. 199.
2. Dente, M., Poppi, R. şi Pasquon, I., Chim. Ind. (Milano), **46**, 1964, p. 1 326.
3. Mann, R. S. şi Hahn, K. W., J. Catalysis, **15**, 1969, p. 329.
4. Trifiro, F., DeVecchi, V. şi Pasquon, I., J. Catalysis, **15**, 1969, p. 8.
5. Popescu, A., Szabo, A. şi Arnold, D., Rev. Roumaine Chim., **16**, 1971, p. 1 885.
6. Hougen, O. şi Watson, K. M., Chemical Process Principless **II**, Thermodinamics, J. Wiley Publ. Co N.Y., London, Syndney 1966.
7. Ionescu, A. şi Szabo, A., Analele Univ. Buc. Sr. St. Naturii-Chimie, **18**, nr. 2, 1969, p. 167.
8. Popescu, A., Szabo, A. şi Nicolescu, V. I., Rev. Chim., **17**, 1966, p. 602.
9. Trifiro, F., Notarbartelo, S. şi Pasquon, I., J. Catalysis, **22**, 1971, p. 324.
10. Hougen, O. şi Watson, K. M., Chemical Process Principless, **III**, Kinetics and Catalysis, J. Wiley Publ. Co N.Y., London, Sydney 1966.
11. Levenspiel, O., Tehnica Reacţiilor în Ingineria Chimică, Ed. Tehnică, Bucureşti 1967.
12. Satterfield, C. N., Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts, London 1970.
13. Kramer, Sh. J., J. Catalysis, **5**, 1966, p. 190.
14. Goto, S., Kagaku Kogaku, 31, 1967, p. 82 şi 1173.
15. Wakao, N., Bull. Fac. Eng. Yokohama Univ. Japan, **16**, 1967, p. 101.
16. Gracev, G. A. şi Ione, K. G., Kinetika i Kataliz, **11**, 1970, p. 365 şi 1041.
17. McAdams, W. H., Heat Transmission", McGraw-Hill Publ. Co, N.Y. 1954.
18. Wheller, A., Adv. Catalysis, **3**, 1951, p. 249 şi Catalysis, **2**, 1955, p. 105.
19. Thiele, E. W., Ind. Eng. Chem. Int. Ed., **31**, 1939, p. 916.
20. Pasquon, I. şi Dente, M., Chim. Ind. (Paris), **101**, 1969, p. 1 431.
21. Szabo, A. Teză de Doctorat, Univ. Buc. Fac. de Chimie, 1973.
22. Dente, M. şi Pasquon, I., Chim. Ind. (Milano), **47**, 1965, p. 359.
23. Pasquon, I., Trifiro, F. şi Caputo, G., Chim. Ind. (Milano), **55**, 1973, p. 168.

* * *

recenzie

O carte aşteptată!

N. OPREA şi G. PLEŞOIANU: **Analiza – diagnostic a unităţilor economice,** Editura ştiinţifică şi enciclopedică, Bucureşti, 1975, 289 p.

Apariţia recentă a acestei lucrări reprezintă o contribuţie însemnată la adîncirea metodologiei problemelor de conducere şi organizare în economie.

Incontestabil inedită prin tema abordată şi modul de tratare, lucrarea îşi propune să detalieze şi să adapteze experienţa existentă pe plan mondial, în acest domeniu, la condiţiile specifice ale economiei socialiste din ţara noastră.

Astăzi, cînd organizarea a depăşit faza în care reprezenta o modă, specialiştilor chemaţi să-şi însuşească şi să aplice metodele şi tehnicile specifice cu care aceasta operează le este necesară o literatură care să răspundă nevoilor de informare tot mai complexe.

Pe fondul acestor cerinţe obiective noua lucrare acoperă un gol de mult resimţit; aportul ei va conferi acţiunilor de organizare în unităţile economice industriale un plus de orientare şi eficienţă.

Sîntem convinşi de utilitatea organizării, de necesitatea introducerii ei în mod curent în proiectarea şi derularea spre scop a oricărei acţiuni economice. Acceptarea acestei necesităţi nu este însă suficientă. Esenţial este să se răspundă la întrebările de bază: ce trebuie organizat, pe ce căi, în ce scop?

Rezolvarea fundamentată a acestor probleme importante este posibilă numai printr-o temeinică şi multilaterală analiză preliminară a sistemului economic.

Complexitatea organismului investigat şi a mijloacelor la care se face apel în acest scop a sugerat atribuirea denumirii de diagnostic acestei analize preliminare care constituie astăzi o metodă modernă şi ştiinţifică ce trebuie larg utilizată de cei cărora le revin atribuţii de organizare şi conducere în întreprinderi.

Ceea ce este cu deosebire meritoriu în lucrarea recenzată este modul de tratare a acestei probleme capitale a oricărei acţiuni de organizare.

Autorii desprind în primul rînd cerinţe de organizare din conceptul sistemic al unităţii economice socialiste. Se obţine astfel fundamentul de la care trebuie pornită cercetarea şi interpretarea proceselor.

În continuare sînt prezentate, într-o desfăşurare logică şi o tratare clară principiile şi obiectivele analizei—diagnostic a unităţilor economice, tipologia şi metodologia care pot servi la elaborarea lor.

Elementele teoretice şi demonstrative sînt explicitate prin exemplificări preluate din lucrări efectiv realizate în sectoare economice diferite (construcţii de maşini, industrie extractivă, industrie prelucrătoare, construcţii, agricultură etc.). Se evidenţiază astfel cîmpul larg de aplicabilitate al metodei, modul de derulare şi concluziile la care s-a putut ajunge pe această cale.

Rolul determinant pe care diagnosticul este chemat să-l joace în orientarea direcţiilor de acţiune permite ca, lucrării, care îşi propune să prezinte şi să demonstreze aplicabilitatea metodei, să i se poată atribui o contribuţie similară în ceea ce priveşte asigurarea unei mai bune înţelegeri a organizării. Lucrarea va servi cadrelor de conducere, organizatorilor şi tuturor specialiştilor preocupaţi de această problemă din toate ramurile economiei, implicit celor din industria chimică, fiind un ghid în acţiune şi un îndrumător în momentele de declanşare a organizării.

Ne permitem să sugerăm editurii de a persevera pe această linie, depistînd şi alte teme de aceeaşi însemnătate şi urmărind obţinerea unui nivel de tratare similar.

Eugeniu Niculescu-Mizil

▲ ▲ ▲

MARIA GRUIA
SIEGFRID S. NOWAK*
HANS G. VIEWEG*
KLAUS ANDERS*
ROBERT FELDHAUS*

Noi procese pentru transformarea catalitică a hidrocarburilor parafinice și olefinice la aromate

D.C. 547.53:66.095

Some new ways of obtaining aromatic hydrocarbons are presented. The non-oxidative processes such as dehydrocyclodimerization, dehydrodimerization, cyclodimerization of olefines and paraffines are discussed. The working conditions, the catalysts used, and the results obtained are pointed out and some considerations are made concerning the mechanism of the respective reaction.

Pe plan mondial, cererea de hidrocarburi aromatice este în continuă creștere, datorită utilizării lor în diverse sinteze chimice.

În afară de procedeele industriale cunoscute [1, 2], în ultimii ani, în literatura de specialitate au fost descrise noi procese catalitice de obținere a hidrocarburilor aromatice. Deși, pînă în prezent nu s-au dat indicații cu privire la aplicarea lor industrială, aceste procese merită să fie luate în considerare și analizate în vederea folosirii lor în viitor.

Aceste procese pot fi împărțite în: neoxidative și oxidative. În prima categorie se înscrie procesul de dehidrociclodimerizare catalitică, studiat și dezvoltat de către Csicsery [3—7], prin care are loc transformarea parafinelor și a olefinelor inferioare, la temperaturi cuprinse între 490 și 600°C. Aromatele care se obțin conțin întotdeauna un număr de atomi de carbon superior hidrocarburilor de la care s-a plecat.

Procese similare sînt semnalate în literatură și sub alte denumiri: dehidrodimerizarea olefinelor [8], prin care, alături de diene cu număr mai mare de atomi de carbon, se obțin și aromate, precum și ciclodimerizarea olefinelor și parafinelor [9, 10], sau aromatizarea [11] olefinelor, toate reprezentînd procese ce duc la aromate.

În cadrul proceselor oxidative este semnalată reacția de dehidroaromatizare catalitică oxidativă, cercetată de către Seiyama și colab. [12—14] și Trimm și colab. [15—18], reacție care are loc la temperaturi de 500—600°C.

După cum se subliniază în literatura japoneză, acest proces se deosebește net atît de dehidrociclizările parafinelor sau a olefinelor C_6 și superioare, cît și de dehidrociclodimerizarea parafinelor și a olefinelor $C_3 - C_5$, pusă în evidență de Csicsery.

În cele ce urmează, se vor prezenta ambele tipuri de procese, catalizatorii utilizați, condițiile de lucru și mecanismele probabile de reacție.

* Zentralinstitut für Organische Chemie, Permoserstrasse 15, Leipzig

I. Dehidrociclodimerizarea parafinelor și a olefinelor inferioare

1. *Catalizatori, reacții și rezultate*

Dehidrociclodimerizarea necesită un catalizator bifuncțional, care să aibă atît proprietate de activator de dehidrogenare, cît și de activator datorită caracterului său acid. Prin urmare, un catalizator potrivit pentru acest proces trebuie să îmbine, în mod optim, proprietățile sale dehidrogenante cu cele acide.

Csicsery folosește, în acest scop, catalizatori de Pt pe suport [3] sau catalizatori oxizi ai metalelor de tranziție, pe suport [5].

a. Catalizatori de platină pe suport

Alumina suport utilizată a fost preparată din izopropilat de aluminiu sau din aluminat de potasiu, după metoda lui Pines și Haag [19]. Catalizatorii de Pt-Al_2O_3 cu conținut de clor au fost preparați prin impregnarea aluminelor cu soluții de H_2PtCl_6. Pentru catalizatorii alumoplatinici fără clor s-a pornit de la complecșii $[Pt(NH_3)_4]$ $(NO_3)_2]$ sau $[Pt(NH_3)_2$ $(NO_2)_2]$.

Catalizatorii impregnați au fost uscați la o temperatură de 150°C, în curent de heliu, după care au fost reduși în curent de hidrogen uscat, la 370 și 560°C.

O metodă similară de preparare a fost folosită și pentru catalizatorii de Pt pe alumosilice (SiO_2: Al_2O_3 = 72: 28).

b. Catalizatori oxizi ai metalelor de tranziție pe suport

Deoarce procesul de dehidrociclodimerizare necesită regenerări destul de frecvente, s-a încercat să se utilizeze catalizatori oxizi ai metalelor de tranziție pe suport, care permit regenerări repetate, fără a-și pierde activitatea. Astfel, catalizatorul de Cr_2O_3—Al_2O_3 neacid a fost preparat după metoda lui Pines și Chen [20], în timp ce pentru catalizatorul acid s-a folosit impregnarea eta-aluminei cu soluție de CrO_3, urmată de uscare și calcinare la 480°C, în curent de azot.

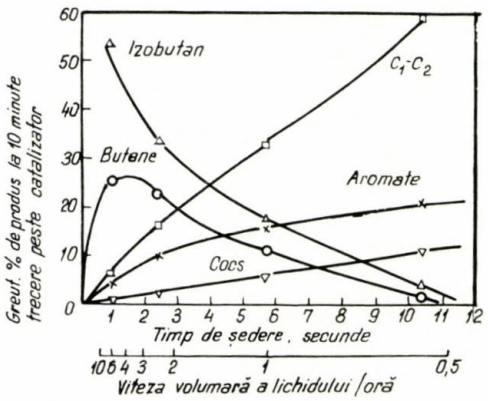


Fig. 1. Efectul vitezei volumare asupra compoziției produsului în dehidrociclodimerizarea izobutanului la 560°C, pe catalizator 0,8% Pt/Al_2O_3. (după Csicsery [3])

Catalizatorii oxizi de Mo, V, W sau Mn pe suport de oxid de aluminiu (4% metal) au fost preparați prin impregnarea eta-aluminei cu soluții de $(NH_4)_6 \cdot Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, VCl_3, H_2WO_4 sau $Mn(NO_3)_2$.

Oxidul de vanadiu pe suport de oxid de aluminiu neutru (4% V și 0,2 % K, ca oxizi) a fost preparat prin impregnarea aluminei cu soluții de KNO_3 și VCl_3.

Aluminele fluorurate (cu 1,3; 3,3 sau 5,5% F) au fost obținute prin impregnarea eta-aluminei cu soluții de HF.

În ciclodimerizarea olefinelor și parafinelor, se mai recomandă și utilizarea catalizatorilor formați dintr-un amestec de Cr_2O_3 — Al_2O_3 și Bi_2O_3 [9, 10].

c. Dehidrociclodimerizarea butanului și izobutanului pe catalizatori de Pt pe suport

Csicsery [3] arată că atît *n*-butanul, cît și *i*-butanul, pe catalizatori Pt-alumină, sînt transformați parțial în aromate. Produșii principali de reacție pentru izobutan, pe un catalizator cu 0,8% Pt pe suport de alumină, la 560°C, sînt indicați în figura 1. Curbele care indică randamentele în aromate cresc încet cu timpul de contact, la fel ca și curbele care indică formarea de cocs și cracarea. Compoziția produsului de reacție este și ea influențată de timpul de contact (fig. 2). La timp de contact mai mare, crește randamentul în benzen și toluen, datorită favorizării reacțiilor de dezalchilare a alchilbenzenilor.

Csicsery a stabilit concentrația optimă de platină, de 0,8% pe suport, în condițiile sale de lucru. Rezultatele sale arată, însă, și influența altor factori, cum ar fi natura și aciditatea suportului, presiunea etc. Un rol mare revine acidității. Aciditățile relative ale catalizatorilor depind de aciditatea suportului, cresc cu conținutul de clor și pot fi influențate de interacțiunile dintre suport și componentele active. Pentru a pune în evidență asemenea efecte, Csicsery a folosit diverși catalizatori de Pt. S-a putut astfel stabili că randamentul în aromate, pe catalizatorul cel mai acid (preparat din H_2PtCl_6), este aproape dublu. Conversia în reacția de dehidrociclodimerizare este de circa 16 ori mai mare pe catalizatorul preparat cu alumină din izopropilat (acidă), față de cea care se obține pe catalizatorul preparat cu alumină din aluminat de potasiu (alcalină). În acest din urmă caz, reducerea conținutului de alcalii — prin spălări repetate — de la 3,78 la 0,003% K face să crească randamentul în aromate de la 0,9 la 19%.

Prin experiențe efectuate cu „amestecuri fizice" de 1 : 3 Pt-alumină și alumină acidă (sau alumosilice), Csicsery a stabilit că nu este necesar ca centrii de dehidrogenare și cei acizi să se afle pe aceeași particulă de catalizator. În prezența unor asemenea amestecuri catalitice, activitatea totală de dehidrogenare (butene + butadienă + aromate) se menține la aceeași valoare; aciditatea catalizatorului joacă un rol numai pentru transformarea butenelor în aromate.

d. Dehidrociclodimerizarea propanului și pentanului pe catalizatori de platină pe suport

O comparație asupra dehidrociclodimerizării propanului, butanului și pentanului arată că randamentele în aromate și conversiile cresc odată cu creșterea numărului de atomi de carbon ai materiei prime.

La dehidrociclodimerizarea propanului, produșii principali îi reprezintă benzenul și toluenul, dar se obțin și mici cantități de hidrocarburi C_4 și pentene.

La dehidrociclodimerizarea pentanului, alături de benzen, toluen, xilen, se obțin și produși cu greutate moleculară mai mare, cum ar fi naftalina și alte aromate superioare policondensate.

e. Dehidrociclodimerizarea butanului pe catalizatori oxizi ai metalelor de tranziție

Utilizarea catalizatorilor oxizi ai metalelor de tranziție s-a dovedit necesară, deoarece ei prezintă o rezistență mai mare la regenerare, comparativ cu catalizatorii de platină folosiți ca suport.

Cercetarea dehidrociclodimerizării butanului a arătat că pe catalizatori Cr_2O_3—Al_2O_3 (cu 0,1% în greutate K) conversia la aromate este joasă [5]. Și în acest caz apare, evident, rolul pe care îl joacă aciditatea suportului, în proces, deoarece pe catali-

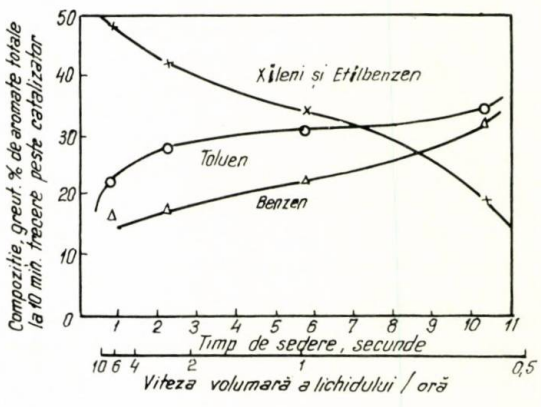


Fig. 2. Efectul vitezei volumare asupra compoziției aromatelor produse în dehidrociclodimerizarea izobutanului, la 560°C, pe catalizator 0,8% Pt/Al_2O_3. (după Csicsery [3]).

Tabelul 1

DEHIDROCICLODIMERIZAREA *n*-BUTANULUI PE CATALIZATORI CE CONSTAU DIN AMESTECURI DE Cr_2O_3 — Al_2O_3 (CU 0,1% K) ŞI DIVERSE SOLIDE ACIDE; T = 593°C; DURATA DE LUCRU = 1 min. [5]

Componenta acidă	Eta-alumină		Eta-alumină		Alumină fluorurată			SiO_2—Al_2O_3
					(1,3%F)	(3,3%F)		
Raport Cr_2O_3 — Al_2O_3: suport acid	2:1		1:1		2:1	2:1		1:1
Viteza volumară V/v/h	0,6	1	0,52	0,8	1	0,6	1	0,5
Compoziţia produsului, % gr.								
Butene	4,3	15,2	1,1	6,3	5,1	4,1	7,2	13,0
Aromate totale	27,4	18,7	27,8	20,8	23,5	19,9	13,6	15,3
Cocs	7,1	7,8	8,2	7,2	3,8	3,5	4,3	9,9
Randamentul final de reciclu	42	39	37	41	41	35	37	33

* Materie primă — izobutan

Tabelul 2

DEHIDROCICLODIMERIZAREA *n*-BUTANULUI PE DIVERŞI CATALIZATORI OXIZI AI METALELOR DE TRANZIŢIE; T = 560°C; Vv = 0,96 l/l/h [5]

Oxid	Mo	V	W	Cr	Mn
Aromate totale, % gr.					
— după 2 min.	18,2	17,2	7,2	9,7	1,0
— după 10 min.	11,6	10,6	4,2	5,8	—
Randament de reciclu, % gr.					
— după 2 min.	33	43	24	28	20
— după 10 min.	29	30	21	18	—
Cocs, % gr.					
— după 2 min.	8,1	3,8	5,2	3,5	0,4
— după 5 min.	5,0	7,6	4,2	8,8	—

zatorii Cr_2O_3—Al_2O_3 cu diverşi suporţi acizi (de exemplu alumosilice sau eta-alumină fluorurată), transformarea în aromate este de cinci pînă la nouă ori mai mare (fig. 3).

C s i c s e r y utilizează în reacţie şi amestecuri de Cr_2O_3—Al_2O_3 (0,1% în greutate K) cu diverse materiale care prezintă aciditate. După cum reiese din tabelul 1, randamentele în aromate sînt mai ridicate pentru probele care conţin eta-alumină sau alumină fluorurată. Totodată, cocsul apare în cantitatea cea mai redusă pe aluminele fluorurate.

Reacţia de dehidrociclodimerizare a *n*-butanului a fost testată şi pe diverşi catalizatori oxizi ai metalelor de tranziţie (oxizi de Mo, V, W, Cr, Mn, pe suport de eta-alumină) (tabelul 2).

Catalizatorii de oxid de molibden şi oxid de vanadiu duc la procentul cel mai ridicat de aromate, şi, totodată, la randamentul optim.

f. A r o m a t i z a r e a p r o p i l e n e i p e o x i d d e a l u m i n i u

B o l o t o v [11] şi colab. studiază transformarea propilenei numai pe gama-alumină industrială, gama-alumină clorurată şi fluorurată. Cele mai bune rezultate au fost obţinute cu alumina fluorurată, la 620°C şi la un timp de contact de 3,6 s.

Produsul de reacţie conţine 46% (în greutate) hidrocarburi aromatice, şi anume: benzen (circa 20%), toluen (circa 19%), xilen (circa 5%) şi o cantitate mică de aromate C_9.

Autorii menţionaţi pun în evidenţă şi în acest sistem rolul acidităţii oxidului de aluminiu în desfăşurarea reacţiei.

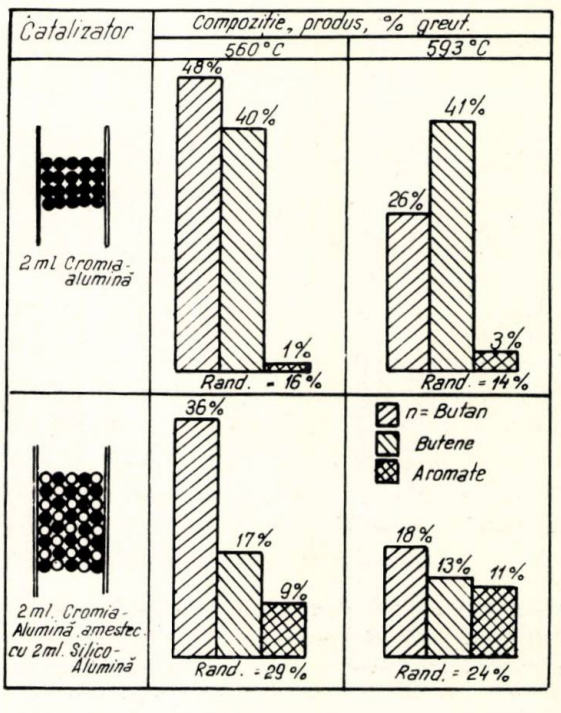


Fig. 3. Dehidrociclodimerizarea *n*-butanului pe catalizator de oxid de crom — oxid de aluminiu şi pe catalizator format dintr-un amestec de oxid de crom — oxid de aluminiu (1:1) şi alumo-silice (după C s i c s e r y [5]).

2. *Mecanismul reacției de dehidrociclodimerizare*

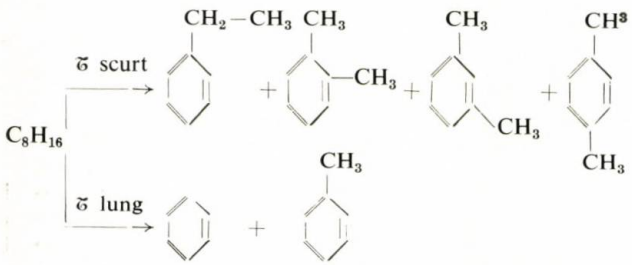
Dehidrociclodimerizarea se produce prin mai multe reacții, consecutive și paralele. Se poate presupune că etapele prin care are loc dehidrociclodimerizarea parafinelor sînt următoarele:

1) dehidrogenarea la monoolefine și diolefine;
2) dimerizarea olefinelor;
3) aromatizarea dimerului;
4) izomerizarea, transalchilarea și dezalchilarea aromatelor primare.

Pentru a scoate în evidență unele etape ale acestui mecanism și pentru a clarifica rolul olefinei ca intermediar al reacției, C s i c s e r y a efectuat o serie de teste, în care a utilizat butenele ca materie primă în reacție [6].

În acest caz, conversia la aromate este de o dată, o dată și jumătate mai mare decît la butan. Echilibrul butenă $\rightleftharpoons$ butadină se stabilește foarte rapid; butenele crachează mai puțin, dar cocsează mai mult decît butanul.

Direcția spre care se orientează reacția după dimerizare depinde de condițiile de lucru și de catalizator. Astfel, mărirea timpului de contact îndreaptă reacția spre formarea de mai multe aromate și mai puține naftene. În ceea ce privește compoziția aromatelor, un rol important îl are timpul de contact; la timp de contact scurt, produșii principali sînt etilbenzen și xilen, în timp ce la mărirea timpului de contact intervin reacții de dezalchilare care conduc la benzen și toluen, ca produși ai reacției:



Evident, temperatura își exercită și ea rolul, și anume, creșterea ei determină intensificarea procesului de aromatizare a dimerilor și, totodată, favorizarea dezalchilării, ceea ce mărește proporția relativă de benzen și de toluen în dauna hidrocarburilor aromatice cu C_9 și C_{10}. De asemenea, reacțiile de cracare și de cocsare cresc cu creșterea temperaturii.

Compoziția stoichiometrică a amestecului de produși obținut, cu C_3 și C_5, conduce la ipoteza că aceștia se formează din intermediari C_8, astfel:

$$2\,C_4H_8 \rightarrow C_8H_{16} \rightarrow C_5H_{10} + C_3H_6$$

Cracarea directă, într-o treaptă, a butenelor capătă însemnătate numai la o temperatură de peste 500°C:

$$C_4 \rightarrow CH_4 + C_3 \text{ sau } C_4 \rightarrow 2\,C_2$$

Existența dimerilor și trimerilor, ca produși intermediari ai procesului, este semnalată și în cazul dehidrociclodimerizării *n*-pentanului. În curba de distribuție a aromatelor, în funcție de numărul de atomi de carbon ai hidrocarburilor, apar 3 maxime, pentru 7 atomi de carbon, 10 atomi de carbon și 15 atomi de carbon.

Se admite că celelalte hidrocarburi aromatice care se regăsesc în produșii finali apar din dezalchilări ale produșilor primari, din dehidrociclodimerizarea produșilor de cracare sau prin transalchilarea aromatelor.

În experiențele sale, C s i c s e r y a scos în evidență rolul acidității catalizatorilor, mersul reacției termice, importanța componentei de dehidrogenare a catalizatorilor etc. Rezultatele arată că, în absența componentei de dehidrogenare, cataliza acidă joacă un rol predominant, dar nu exclusiv, în dimerizarea butenei, aromatizarea dimerilor, disproporționarea polialchilbenzenilor, hidrogenarea olefinelor, cocsare, cracare. Izomerizarea de schelet este aproape exclusiv catalizată de acid.

Concluzii

Din cele prezentate, rezultă că pentru a fi eficace în reacția de dehidrociclodimerizare, un catalizator trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

$$\begin{array}{ccccccc} C_4H_{10} & \overset{k_1}{\rightleftharpoons} & C_4H_8 & \overset{k_2}{\rightleftharpoons} & C_8H_{16} & \overset{k_3}{\rightleftharpoons} & C_8H_{10} \\ \downarrow k_4 & \underset{k_{-1}}{} & & \underset{k_{-2}}{} & \downarrow k_5 & & \\ CH_4 + C_3 & & & & C_3 + C_5 & & \end{array}$$

1. Formarea de olefine pe componenta dehidrogenantă trebuie să se producă mai rapid decît dimerizarea olefinei pe componenta acidă ($k_1 > k_2$).
2. Componenta acidă trebuie să prezinte o activitate suficientă pentru a produce izomerizarea hidrocarburilor cu inel de 5 atomi de carbon, în hidrocarburi cu inel de 6 atomi de carbon.
3. Aromatizarea dimerilor, pe componenta dehidrogenantă, trebuie să se producă mai rapid decît reacțiile de cracare a dimerilor, pe componenta acidă ($k_5 \ll k_3 \gg k_{-2}$).
4. Viteza de aromatizare trebuie să fie mai mare decît viteza de dimerizare ($k_3 > k_2$).
5. Activitatea de hidrogenoliză a componentei de dehidrogenare trebuie să fie numai într-o mică măsură comparabilă cu cea de dehidrogenare ($k_1 \gg k_4 \ll k_3$).
6. Atît componenta dehidrogenantă, cît și cea acidă trebuie să fie eficace la temperaturi de peste 430°C (în principal la 550°C și, respectiv, la temperaturi mai înalte).

Bibliografie

1. N o w a k, S. și A n d e r s, K., Chem. Techn. **24**, nr. 11, 1972, p. 672.
2. N o w a k, S. și A n d e r s, K., Chem. Techn. **25**, nr. 2, 1972, p. 85
3. C s i c s e r y, S. M., J. Catalysis. **17**, 1970, p. 207.
4. C s i c s e r y, S. M., J. Catalysis **17**, 1970, p. 216.
5. C s i c s e r y, S. M., J. Catalysis, **17**, 1970, p. 315.
6. C s i c s e r y, S. M., J. Catalysis, **17**, 1970, p. 323.
7. C s i c s e r y, S. M., J. Catalysis, **18**, 1970, p. 30.
8. L i p s i g, J., U.S. Patent S.U.A. 3631216 C.A. **76**, nr. 13, 72198 n 1972.
9. B e u t h e r, H., O n d r e y, J. A. și S w i f t, H. E., Patent S.U.A. 3644550 (Off. Gaz. of the U.S. Pat. Office **895**, nr. 4, 1972.
10. O n d r e y, J. A. și S w i f t, H. E., Patent S.U.A. 3644551 (Off. Gaz. of the U.S. Pat. Office **895**, (4), 1972.
11. B o l o t o v, I. M., U s o v, IN. și K u v ș i n o v a, N. I., Conferința Unională asupra mecanismului reacțiilor catalitice eterogene Moscova, spt. 1974, lucr. nr. 113.
12. S a k a m o t o, T., E g a s h i r a, M. și S e i y a m a, T., J. Catalysis **16**, 1970. p. 407,
13. S e i y a m a, T., Primul seminar sovieto-japonez în probleme de cataliză — iulie 1971 — Novosibirsk, lucr. nr. 7.
14. S e i y a m a, T., E g a s h i r a, M., S a k a m o t o, T. și A s o, I. J. Catalysis **24**, 1972, p. 76.
15. T r i m m, D. L. și D o e r r, L. A., Chem. Commun. 1970, p. 1 303.
16. T r i m m, D. L. și D o e r r, L. A., J. Catalysis, **23**, 1971, p. 49.
17. T r i m m, D. L. și G a b b a y, D. S., Trans. Far. Soc. **67**, 1971, p. 585, 2 782.
18. T r i m m, D. L. și D o e r r, L. A., J. Catalysis, **26**, nr. 1, 1972.
19. P i n e s, H. și H a a g, W. O., J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1960, p. 2 471.
20. P i n e s, H. și C h e n, C. T., J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1960, p. 3 562.

▲ ▲ ▲

DUMITRU NEGOIU
DUMITRU M. LUPU

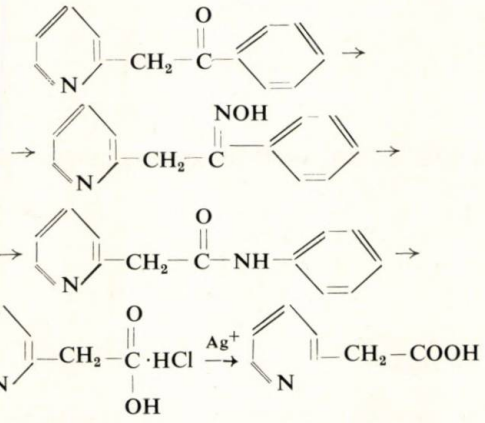
Contribuții la chimia acidului ∝-piridilacetic. Sinteza unor compuși chelați

D.C.547.827:541.57

A description is given of an accessible and economical method allowing for the synthesis of the α-pyridil acetic acid (raw material for the industrial synthesis of medicines, dyestuffs, plastics, etc.) and of some chelate compounds, accompanied by the study of some of their physico-chemical properties: thermal, spectral I.R. and N.M.R. analysis.
The advantage of this procedure lies in that certain intermediate stages are avoided [1, 2] and the silver salt used in precipitating the acid is substituted for a Cu II salt.

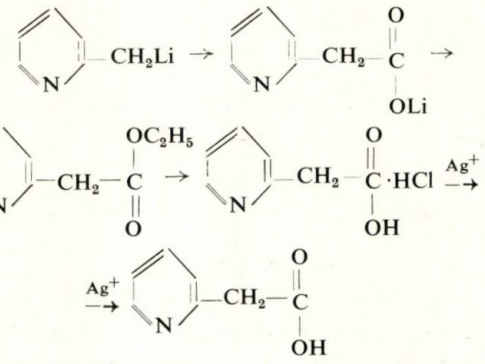
Acidul α-piridilacetic a fost sintetizat pentru prima dată, în 1934, de către O p a r i n a [1] conform succesiunii de reacții chimice:

(I)



După 15 ani, respectiv în anul 1949, D o e r i n g și P a s t e r n a k [2] au sintetizat același acid după o metodă redată prin următoarele etape de sinteză:

(II)



De la sinteza lui și pînă în prezent, acidul α -piridilacetic a fost utilizat de către cei mai mulți cercetători [3] pentru obținerea de esteri și de derivați farmacologici.

Începînd din anul 1962, unii cercetători s-au ocupat și de studiul unor sisteme binare în soluție apoasă: acid α-piridilacetic plus cloruri ale unor metale.

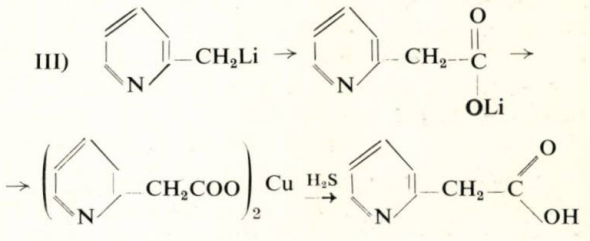
Astfel S c h n e i d e r [4], precum și R i f a i și Paul [5] au publicat studii cu privire la potențiometria sistemelor: acid α-piridilacetic plus cloruri sau clorați ai Zn, Co, Np, U, Am și Cm.

În 1972, R e n e [6] publică o notă despre structura cristalină a $Zn\,[C_5H_4CH_2CO_2]_2 \cdot 2H_2O$.

Consultînd literarura de specialitate, reiese că nu s-au făcut studii pentru obținerea de combinații chelate ale acidului α-piridilacetic.

Preconizînd obținerea unor compuși de acest gen, s-a impus necesitatea de a sintetiza acidul α-piridilacetic. Procedeul elaborat și descris în această lucrare prezintă avantaje față de metodele (I) și (II), după cum se observă, de fapt, din schema generală a procesului:

III)



Pe lîngă faptul că, față de procedeul (II), sînt eliminate două etape intermediare de sinteză — aceea de obținere a esterului și, hidroliza acestuia — pentru izolarea acidului α -piridilacetic, din mediul de reacție, este utilizat ionul de cupru bivalent în locul ionului de argint. În consecință, randamentul procesului de sinteză este cu aproximativ 50% mai mare, în raport cu metodele (I) și (II), ceea ce are consecințe pozitive asupra prețului de cost al acidului amintit.

Dovezi despre sinteza acidului α-piridilacetic sînt aduse prin analiza elementară (C, H, N), înregistrarea spectrelor în I. R., R.M.N., precum și prin fotografierea la microscop a microcristalelor acidului și a compusului său cu cupru. Aceste date au fost

coroborate cu cele ale acidului α-picolinic și ale acidului fenilacetic.

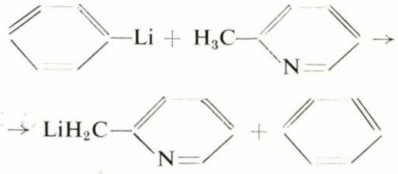
Partea experimentală

Sinteza acidului α-piridilacetic s-a făcut sub atmosferă inertă (argon sau azot), în mediu de eter absolut [7].

Schema (III) de preparare a acidului α-piridilacetic cuprinde următoarele etape; *a)* sinteza fenillitiului în soluție eterică; *b)* transformarea α-picolinei în α-picolil-litiu; *c)* carbonatarea soluției eterice de α-picolil-litiu și separarea precipitatului prin filtrare, sub atmosferă inertă; *d)* precipitarea sării de cupru a acidului și purificarea sa prin recristalizare; *e)* obținerea acidului α-piridilacetic.

Soluția eterică de fenil-litiu a fost obținută după indicațiile date în lucrarea lui J o n e s [8]. Într-un balon Jena, atașat la instalația de sinteză, se introduc, sub atmosferă de argon, 200 cm^3 eter etilic absolut și 7 g foițe de litiu metalic. Prin agitare continuă, se picură, din pîlnia fixată într-unul din șlifurile laterale, 200 cm^3 soluție eterică de monobrombenzen (50 ml monobrombenzen în 150 ml eter etilic absolut), astfel încît să aibă loc o ușoară fierbere a amestecului de reacție. După terminarea picurării soluției de monobrombenzen se continuă agitarea pînă cînd temperatura începe să scadă fără răcire din exterior. După un repaus de 15 min, amestecul de reacție din balon se supune filtrării, sub atmosferă inertă, utilizînd o pîlnie cu masă filtrantă de porozitate *2*.

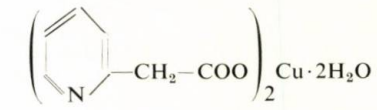
Etapa următoare corespunde transformării α-picolinei în α-picolil-litiu. În acest scop, un volum de 200 cm^3 soluție eterică de α-picolină (48 ml α-picolină în 152 ml eter etilic absolut) se aduce în balonul de reacție atașat la refrigerentul și agitatorul instalației de sinteză. În timpul agitării se lasă să picure din pîlnie soluția de fenil-litiu, astfel încît amestecul de reacție să nu depășească temperatura de 30—32°C. În timp ce are loc avansarea reacției:



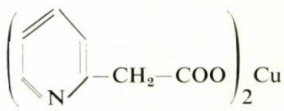
soluția eterică din balon se colorează în roșu-închis, ca urmare a formării α-picolil-litiului [9, 10]. După 15—20 min de la adăugarea ultimei picături de soluție de fenil-litiu, balonul de reacție se atașează la instalația de distilare, prin intermediul unui refrigerent ascendent. Concomitent cu răcirea din exterior (amestec apă-gheață), se barbotează, prin soluția din balon, un curent de CO_2 pur și perfect uscat. În timpul transformării α-picolil-litiului în α-picolil-acetat de litiu, insolubil în eter, amestecul de reacție își schimbă culoarea de la roșu la galben-pai, indiciu că reacția de carbonatare a luat sfîrșit. După un repaus de 24 de ore, fără răcire din exterior, se efectuează filtrarea sub atmosferă de CO_2 și spălarea de 5—6 ori a precipitatului rămas pe hîrtia de filtru cu bandă albastră din pîlnia Büchner, cu eter etilic absolut, în scopul eliminării unor produse secundare.

Precipitatul, astfel separat, se trece într-o capsulă și se supune uscării în etuvă la 35°C la presiune scăzută, după care se dizolvă sub agitare în 1,5 l apă distilată. Soluția, de culoare galbenă, se filtrează pentru îndepărtarea produselor rezinificate, în care apoi se adaugă 200 ml soluție de amoniac de concentrație 3%. După un repaus de 20 de ore, se efectuează o nouă operație de filtrare. Din soluția astfel pregătită a fost separată sarea de cupru a acidului α-piridilacetic.

În soluția galbenă, supusă agitării, se adaugă 250 ml soluție de clorură cuprică avînd concentrația 6%. Tot amestecul de reacție se colorează imediat în albastru intens, din care, în timpul evaporării la 45—50°C, se separă un precipitat floconos. Cînd soluția se colorează în verde, vasul se supune refrigerării din exterior, astfel încît amestecul de reacție să ajungă la temperatura de 5—6°C, și după circa 40—50 min se efectuează filtrarea, la presiune joasă (18 mm Hg) — folosind o pîlnie Büchner cu perforație fină și hîrtie de filtru cu bandă albastră. Precipitatul, de culoare mov-cenușiu, se spală bine cu apă distilată, apoi cu etanol, acetonă și eter etilic, iar după uscare se procedează la purificare prin recristalizare din apă fierbinte (90°C) sau din metanol cald (50°C). Au fost folosite, în paralel, ambele operații, obținîndu-se în final:

(A) 

prin recristalizare din apă, spălare cu etanol, acetonă și eter și uscare la 50°C;

(B) 

prin recristalizare din metanol, apoi spălare cu etanol, acetonă și eter și uscare la 50°C.

Formulările (A) și (B) au fost stabilite prin următoarele metode:

— Analiză elementară, prin combustie, a C, H, N și Cu.

Pentru compusul (A), corespund datele:

experimental %: C = 45,44; H = 4,42; N = 7,25; Cu = = 17,00

teoretic %: C = 45,22; H = 4,33; N = 7,53; Cu = = 17,09.

iar pentru compusul (B):

experimental %: C = 49,85; H = 3,90;. N = 8,36; Cu = = 18,60

teoretic %: C = 50,00; H = 3,60; N = 8,34; Cu = = 18,92

— Prin înregistrarea spectrelor în I.R. (fig. 1 A și B), în nujol, cu un Spectrofotometru U.R. — 20 C. Zeiss-Jena. În spectrograma (B) se observă absența benzii (m.l.) de la 3230 cm^{-1}, — 3425 cm^{-1}, dar prezența sa în (A), corespunzătoare ν_{OH} din H_2O [11, 12]. Celelalte benzi de absorbție sînt identice și dau indicații asupra faptului că formulările (A) și (B) sînt corecte, în primă aproximație.

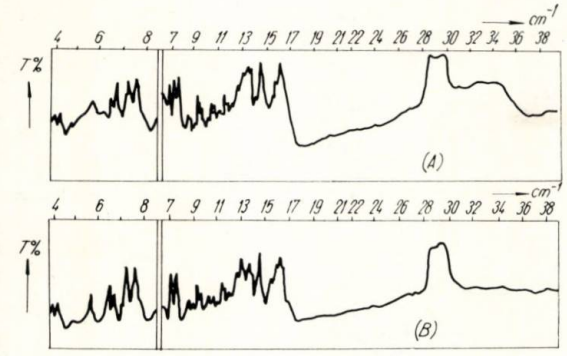


Fig. 1

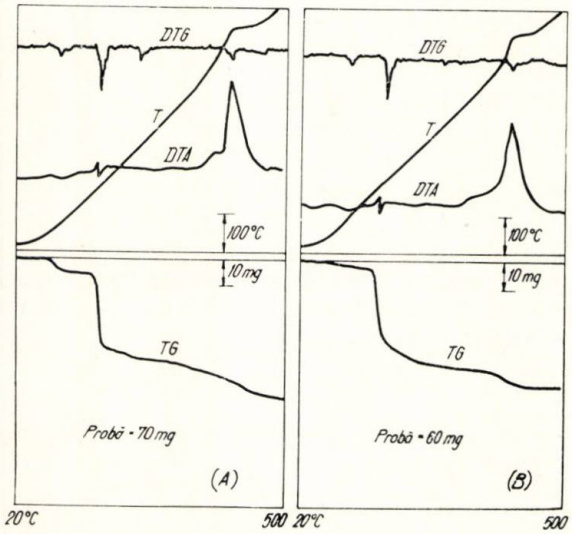


Fig. 2

— Datorită faptului că atît compusul (A), cît și (B) nu au puncte de topire, ci se descompun începînd de la 165°C, s-a recurs la înregistrarea derivatogramelor cu un derivatograf MOM — Budapesta. Această operație a fost efectuată după fiecare recristalizare, pînă cînd curbele TG, DTA și DTG au rămas cu aceeași alură. Derivatogramele din figura 2 (A și B) au fost înregistrate după cinci operații de recristalizare.

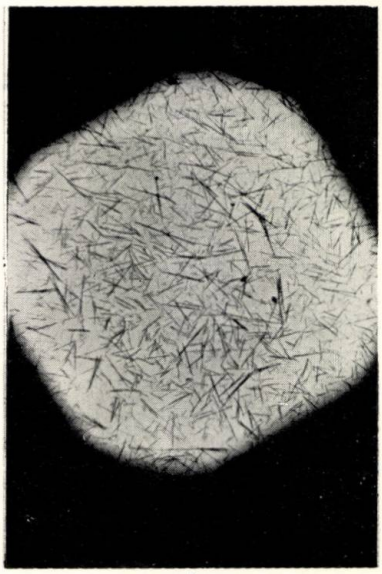
Autorii consideră aceste derivatograme ca o caracteristică a comportării compușilor (A) și (B) în intervalul de temperatură de la 20 la 500°C. Primul palier TG, cuprins între 50 și 105°C, din derivatograma compusului (A) este atribuit procesului de eliminare a apei de cristalizare, palier absent în derivatograma compusului (B).

— Tot în scopul caracterizării și identificării compușilor (A) și (B), au fost fotografiate microcristalele acestora la un microscop universal M.C. 1 — IOR (fig. 3 A și B), mărite de 150 ori. Se observă că microcristalele compusului (B) sînt mai alungite și distribuite aproximativ pe aceeași direcție.

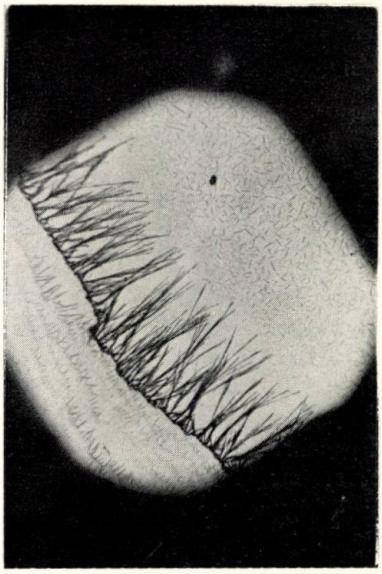
Din α-piridil-acetatul de cupru pur, a fost apoi obținut acidul α-piridilacetic.

Într-un vas conic de culoare brună, se adaugă un amestec format din 10 g compus (A) sau (B), pudră, și 200 ml apă distilată. Suspensia se supune agitării (s-a folosit un agitator magnetic) și, concomitent, se barbotează un curent moderat de H_2S, timp de 6 ore. Se procedează apoi la separarea precipitatului, prin filtrare obișnuită, folosindu-se o hîrtie de filtru cu bandă albastră. Precipitatul se spală cu apă bidistilată la 30 — 35°C, pînă cînd o picătură de filtrat, după evaporare pe o lamelă de sticlă, nu mai lasă urme de substanță solidă cu aspect acicular (fig. 4) (observare la microscop cu obiectiv 10 și ocular × 15).

Filtratul, colectat într-un vas de trompă de culoare brună, se supune apoi presiunii scăzute (25 mm Hg), concomitent cu trecerea unui curent de azot, pînă la eliminarea completă a hidrogenului sulfurat. După această operație, se efectuează o nouă filtrare. Soluția, perfect limpede, se supune evaporării sub vacuum, încălzind vasul la 30—35°C. În final, rămîne un aglomerat cristalin, constituit din plăcuțe, foițe sau bastonașe translucide, care se aduce într-o capsulă, iar după spălare cu acetonă și eter absolut se usucă și apoi se colectează într-un borcan brun, cu dop rodat. O eventuală puritate înaintată



A



B

Fig. 3

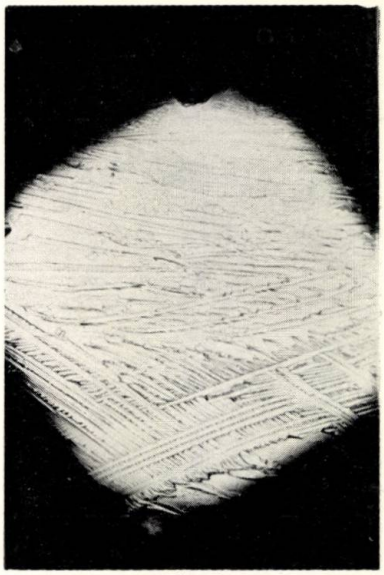


Fig. 4

a compusului se realizează prin recristalizare din apă.

Pentru a verifica obținerea acidului α-piridilacetic, s-a trecut la efectuarea următoarelor determinări asupra compusului pur:

a. Au fost fotografiate microcristalele acidului la un microscop MC.1, I.O.R., putere de mărire 150 (fig. 4). S-a folosit o picătură dintr-o soluție 0,01 N.

b. A fost determinat punctul de topire al compusului recristalizat, stabilindu-se temperatura de $98 \pm 0{,}2°C$. În literatura de specialitate [1,2] este indicat punctul de topire la 98°C. În acest scop s-a folosit aparatul electric Boëtius-H.M.K. — Dresden. Operația a fost făcută și în capilară închisă. S-a constatat că, odată cu topirea, are loc descompunerea compusului, respectiv decarboxilarea, deoarece, după răcire, în capilară rămîne lichid constituit din α-picolină.

c. S-a efectuat analiza elementară, prin combustie, a C, H și N, fiind obținute următoarele date:

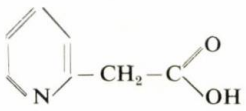
$$\% C = 61{,}18; \quad \% H = 5{,}20; \quad \% N = 10{,}10,$$

ceea ce a permis să se adopte formularea $C_7H_7NO_2$, la care corespund, teoretic, următoarele date procentuale:

$$\% C = 61{,}31; \quad \% H = 5{,}11; \quad \% N = 10{,}22$$

Masa moleculară a acestui compus a fost determinată după metoda R a s t [16], obținîndu-se valoarea $M = 136{,}88$, foarte apropiată de valoarea teoretică $M = 137$.

d. În scopul stabilirii existenței nucleului piridinic, a grupărilor metilen și carboxil, respectiv a formulei corespunzătoare acidului α-piridilacetic:



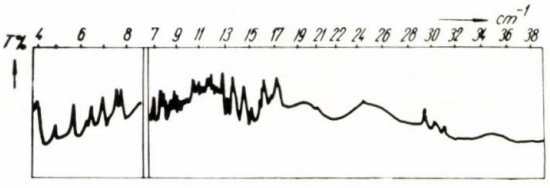


Fig. 5

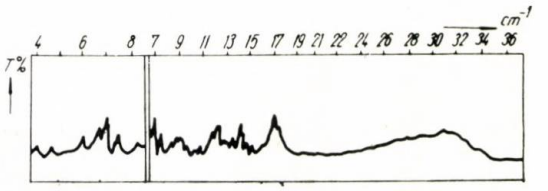


Fig. 6

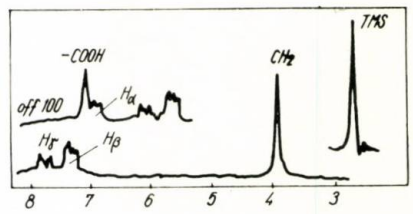


Fig. 7

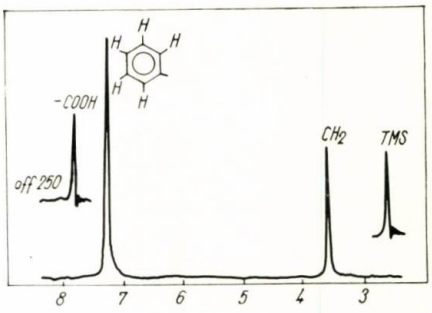
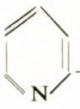


Fig. 8

au fost înregistrate curbele de absorbție ale spectrului în I.R. (fig. 5) și au fost comparate cu cele ale spectrelor corespunzătoare acizilor:

— α-picolinic  —COOH [11] și

— fenilacetic $-CH_2-COOH$ (fig. 6)

Spectrogramele au fost obținute la un spectrofotometru UR. 20, C. Zeiss-Jena, substanțele fiind incluse în pastilă de KBr. Valorile benzilor de absorbție și unele atribuții ale acestora [11, 12 și 13] sînt date în tabelul 1.

Se observă, deci, atît benzi de absorbție comune pentru cei trei acizi (intervalele: 3110—3050 cm^{-1}, 1722—1610 cm^{-1}, 1525—1250 cm^{-1}, 1100—955 cm^{-1}, 865—822 cm^{-1}, 785—706 cm^{-1}, și 680—610 cm^{-1}), cît și benzi comune ale acidului α-piridilacetic cu ale acidului picolinic (intervalele: 3045—2110 cm^{-1}, 1595—1580 cm^{-1}, 1230—1228 cm^{-1}, 1175—1164 cm^{-1}, 804—775 cm^{-1}, și 570—520 cm^{-1}), respectiv, ale acidului α-piridilacetic cu ale acidului fenilacetic (intervalele: 1950—1930 cm^{-1}, 930—900 cm^{-1}, și 485—405 cm^{-1}) [12, 13].

e. Tot în scopul stabilirii existenței nucleului piridinic din acidul α-piridilacetic, a fost înregistrat spectrul R.M.N. al acestuia (fig. 7) și comparat cu spectrul R.M.N al acidului fenilacetic (fig. 8). Înregistrarea acestor spectre s-a făcut cu un spectrometru RMN — Varian A. 60 A, folosindu-se ca solvent cloroform deuterat.

Din spectrograme se observă că pentru acidul fenilacetic semnalul corespunzător celor doi atomi de hidrogen din CH_2— apare la $\delta = 3{,}54$ p.p.m.,

Tabelul 1

DISTRIBUȚIA BENZILOR DE ABSORBȚIE MAI IMPORTANTE DIN SPECTRELE ÎN I.R. ALE ACIDULUI α-PIRIDILACETIC, ÎN COMPARAȚIE CU ALE ACIZILOR α-PICOLINIC ȘI FENILACETIC

Acidul α-picolinic [11]	Acidul α piridilacetic	Acidul fenilacetic	Atribuții
3110 (i)	3070 (ml)	3050 (ml)	$\nu_{(OH)}$ din — COOH
3045 (m)	3000 (m)		
	2920 (m)		$\nu_{(=C-H)}$ din nucleul piridinic
2140 (m)	2110 (m)		
	1940—1930(lu)	1950—1930(A)	$\nu_{(C-H)}$ din $-CH_2$
1722 (fi)	1720 (fi)	1735 (i)	
1664 (fi)		1700 (fi)	$\nu_{asim.}$ $(-COO^-)$
1610 (fi)	1610 (fi)	1610 (m)	$\nu_{(C=C)}$ din nucleu
1595 (i)	1580 (m)		$\nu_{(C-N)}$ din nucleu
1525 (i)	1500 (m)	1505 (m)	
1450 (fi)	1450 (fi)	1455 (i)	$\nu_{(C-C)}$ din nucleu
		1410(i)	
1350 (fi)	1355 (fi)	1345(i)	$\nu_{asim.}$ (C—O)
1300 (i)	1310 (i)	1300(i)	
1260 (fi)	1270 (fi)	1250(i u)	
1228 (fi)	1230 (fi)		
1200 (fi)	1210 (fi)	1200(i u)	
1164 (fi)	1155—1175(fiu)		
1090 (fi)	1100 (fi)		
	1070 (i)	1080(i)	$\delta_{(C-H)}$ din nucleu
1050 (fi)	1030 (fi)	1040(i)	
967 (m)	975 (m)	970(m)	
	900 (m)	900(m n)	$\delta_{(C-H)}$ din $-CH_2$
838 (m)	865 (m)	850(m)	$\delta_{(COO^-)}$
822 (m)			
804 (i)	775 (i)		
755 (i)	758 (i)	758(i)	
706 (i)	698 (i)	710(i)	$\delta_{(C-H)}$ din nucleu
680 (i)	655 (i)	680(i)	
630 (m)	625 (m)		
615 (m)		610(m)	$\delta_{(O-C=O)}$
540—520(m.l)	570 (i)		$\delta_{(O-H \uparrow N)}$
	485 (m)	485(m)	$\delta_{(C-C)}$ din nucleu și $-CH_2$
	410 (i)	405(m)	

Legendă: (fi) = foarte intensă, (i) = intensă, (m) = medie (s) = slabă, (l) = largă, (u) = umăr.

iar pentru acidul α-piridilacetic la $\delta = 3{,}93$ p.p.m.; semnalul hidrogenului din —COOH, apare la $\delta = 12{,}8$ p.p.m. pentru acidul fenilacetic și la $\delta = 8{,}75$ p.p.m. pentru acidul α-piridilacetic. O deosebire esențială se observă în cazul atomilor de hidrogen din nucleul aromatic, respectiv din nucleul piridinic. Astfel, pentru cei cinci atomi de hidrogen din radicalul fenil apare un singur semnal la $\delta = 7{,}28$ p.p.m., în timp ce pentru radicalul piridil apar semnale distincte: pentru H_α la $\delta = 8{,}51$ p.p.m., pentru H_β la $\delta = 7{,}27$ p.p.m., iar pentru H_γ la $\delta = 7{,}70$ p.p.m. Valorile acestor semnale sînt în deplină concordanță cu datele din literatura de specialitate [14, 15] și au fost stabilite față de semnalul $\delta = 0$, al T.M.S.

Toate aceste date experimentale atestă faptul că a fost obținut acidul α-piridilacetic după metoda descrisă în această lucrare.

Constatîndu-se că acidul α-piridilacetic are și proprietate de chelatizare, s-a trecut la sinteza unor compuși chelați cu ioni ai unor metale tranziționale, și anume: Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, La, Ce, U, Mn, Fe, Co, Ni, Pd și Pt.

Bibliografie

1. Oparina, M. P., Chem. Zentr. **I**, 1935, p. 2 536.
2. Doering, E. și Pasternak, V. Z., J. Am. Soc. **72**, 1950, p. 143.
3. * * * Chem. Abstr. perioada 1935—1973.
4. Schneider, F. și Schneider, W., Z. Physiol. Chem. **327**, 1962, p. 74—85.
5. Rifai, A., From. Nucl. Sci. Abstr. 1971, **25**, nr. 11, p. 23—549.
6. Rene, F., Acta Cryistallogr. sect. B 1972, **28**, p. 811.
7. Platner, A. Pl., Analytische Methoden der organischen chemie, B.T.H., Zürich, 1974, p. 72 u.
8. Jones, R. G. și Gilman, H., Org. Reactions, vol. VI, 1951, p. 339.
9. Goldberg, N. N. și Barkley, L. B., J. Am. Chem. Soc., **73**, 1950, p. 143
10. Goldberg, N. N. și Perfetti, B. M., J. Am. Chem. Soc. **75**, 1953, p. 3842
11. Rastogi, D. K., Srivastava, A. K., Jain, P. C. și Agarwal, B. R., Chim. Anal. (Paris), **54**, 1972, p. 155
12. Bellamy, L. J., Ultrarot — Spektrum und Chemische Konstitution, Darmstadt, 1955, p. 130 u.
13. Avram, M. și Mateescu, Gh., Spectroscopia în infraroșu, aplicații în chimia organică. Ed. tehnică, București, 1966, p. 552 u.
14. Jackman, L. M. și Sternhell, S., Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, ed. a. 2-a, Pergamon Press, Oxford — New-York, 1969, p. 173 u.
15. Pogany, I. și Banciu, M., Metode fizice în chimia organică, Ed. științifică, București, 1972, p. 304 u.
16. Tănăsescu, I. și Ionescu, M., Lucrări practice de chimie organică, vol. II, Ed. tehnică, București, 1957, pag. 143 u.

▲ ▲ ▲

CONSTANTIN SAVU
RADU C. ȚUNESCU

Considerații privind hidrogenarea motorinelor

D.C. 66.094.1:665.635

The paper presents the hydrogenation of a mixture of non-marketable gas-oils and the possibility of obtaining Diesel fuel from them. The correlations of the physical and chemical properties with the Diesel index of the hydrogenated gas-oils are also presented. The possibility is shown of expressing the activity of a catalyst in terms of the activity of the second catalyst and of establishing the hydrogenating or hydrocracking character of the catalysts on the basis of the physical-structural constants of the hydrogenated gas-oils.

Necesitatea de produse petroliere calitativ superioare, care să prezinte pericol de poluare din ce în ce mai redus a dus la dezvoltarea într-un ritm rapid a proceselor de hidrogenare catalitică.

În articol se prezintă rezultatele obținute în hidrogenarea unui amestec de motorine de cocsare, de cracare catalitică și de distilare primară pe doi catalizatori industriali, diferiți ca elemente active și suport, precum și variația proprietăților motorinelor după hidrogenare.

Amestecul de motorine folosit drept materie primă a avut următoarele caracteristici.

— densitate, d_4^{20}	0,9151
— masă moleculară	188
— sulf, p.p.m. g	2300
— azot bazic, p.p.m. g	191
— cifra de brom, g/100 g	16,1
— indice Diesel	17,6
— distilare STAS:	
inițial, °C	205
50% vol., °C	273
90% vol., °C	360

Hidrogenarea s-a făcut într-o instalație micropilot cu reactor integral, cu un volum de catalizator de 200 cm³. Cei doi catalizatori folosiți au următoarele elemente active:

— catalizatorul A conține nichel și molibden pe suport de alumină cu 3,5% silice;

— catalizatorul B conține nichel și wolfram pe suport de alumină cu circa 20% silice.

Presiunea a fost de 100 at, viteza volumară de lichid, de 0,75 vol./vol. h, raportul hidrogen/materia primă de 1500 Nl/l și temperatura de lucru a fost cuprinsă între 305 și 410°C.

Rezultatele hidrogenării motorinei pe cei doi catalizatori sînt prezentate în figura 1, în care se arată variația randamentului de motorină (cu același inițial de distilare ca al materiei prime) și a indicelui Diesel cu temperatura de hidrogenare, precum și corelația randament — indice Diesel.

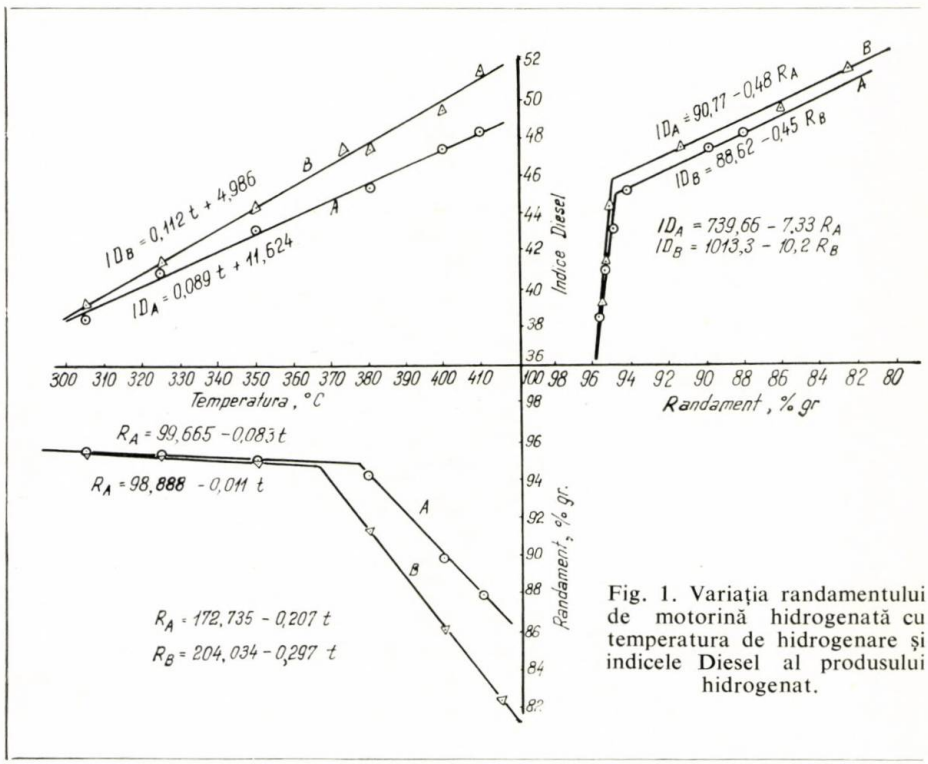


Fig. 1. Variația randamentului de motorină hidrogenată cu temperatura de hidrogenare și indicele Diesel al produsului hidrogenat.

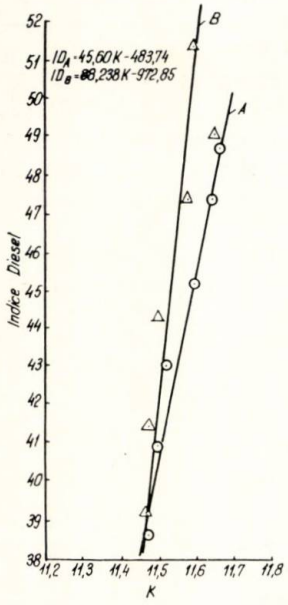


Fig. 2. Variația indicelui Diesel cu factorul de caracterizare, K

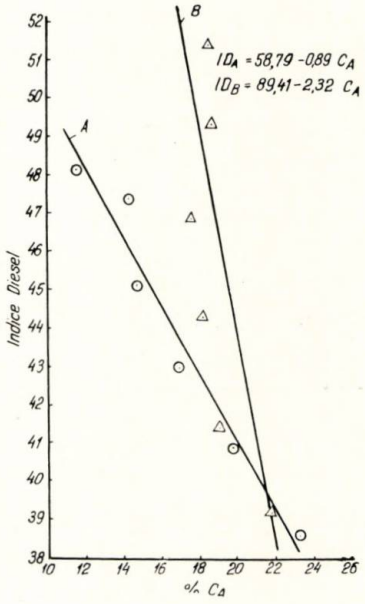


Fig. 3. Variația indicelui Diesel cu % C_A, din analiza n.D.M.

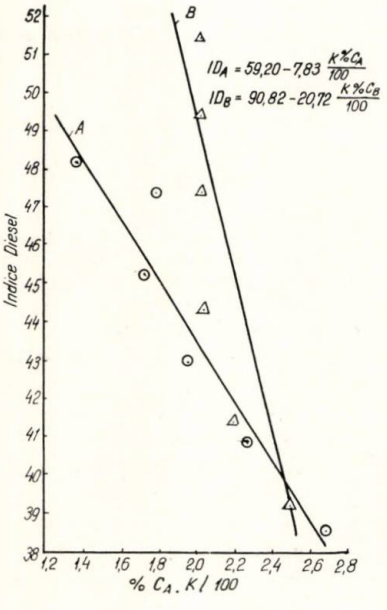


Fig. 4. Variația indicelui Diesel cu expresia $\left[\frac{\%C_A \cdot K}{100}\right]$

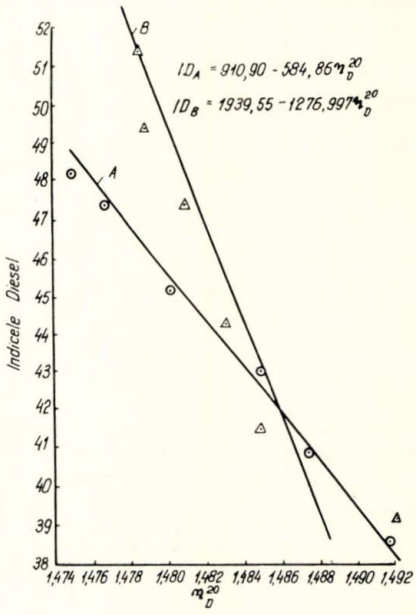


Fig. 5. Variația indicelui Diesel cu indicele de refracție, n_D^{20}

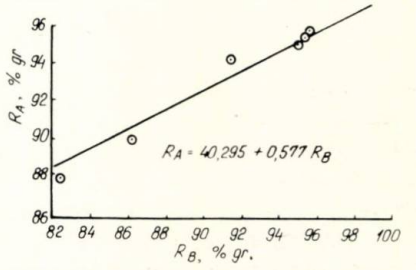


Fig. 6. Variația randamentelor de motorină obținute pe cei doi catalizatori

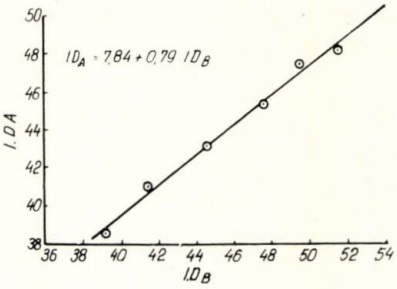


Fig. 7. Variația indicelui Diesel al motorinelor hidrogenate pe cei doi catalizatori.

În figurile 2,3 și 5 indicele Diesel a fost corelat cu factorul de caracterizare, K, cu procentul de atomi de carbon în structura aromatică, C_A, și cu indicele de refracție, n_D^{20}.

În figura 4 indicele Diesel a fost corelat cu produsul [K]. [C_A].

În figura 6 se prezintă corelația randamentelor obținute pe cei doi catalizatori, iar în figura 7, corelația indicelor Diesel.

Deoarece în cazul figurilor 1—7 corelația este aproximativ liniară, s-a calculat pe bază de regresie ecuațiile dreptelor de corelație, care sînt trecute în figurile respective.

Interpretarea rezultatelor

Plecînd de la un amestec de motorine, necorespunzătoare în ceea ce privește indicele Diesel și instabile, se obține prin hidrogenare, cu un randament de 85% gr., un combustibil Diesel cu indicele de circa 50, cu stabilitate termică și chimică bune, îndeplinind și celelalte condiții de calitate.

Pe baza datelor obținute se pot face următoarele observații:

— randamentul de motorină variază liniar cu temperatura de hidrogenare pe două regiuni distincte;

— la temperaturi mai mici, în regiunea de hidrofinare, variația randamentului este foarte mică, și ca o consecință dreptele pentru cei doi catalizatori se suprapun;

— la temperaturi mai mari, în regiunea de hidrocracare, variația randamentului este mai mare și dreptele corespunzătoare celor doi catalizatori sînt diferite, acțiunea de hidrocracare fiind diferită. Pentru catalizatorul A, hidrocracarea începe la o temperatură de circa 375°C, iar pentru catalizatorul B, la circa 365°C, deci cu aproximativ 10°C mai jos;

— indicele Diesel crește liniar cu temperatura de hidrogenare și cu randamentul de motorină hidrogenată;

— în ceea ce privește corelația indicele Diesel — temperatura de hidrogenare, catalizatorul B este mai activ decît catalizatorul A și nu apar discontinuități între regiunea de hidrofinare și cea de hidrocracare. Discontinuitățile apar, cum era de așteptat, cînd se prezintă corelația dintre indicele Diesel și randament;

— se obține o liniaritate bună prin corelarea indicelui Diesel cu unele constante fizico-structurale ale produselor, și anume: factorul de caracterizare, conținutul de atomi de carbon în structura aromatică, indice de refracție sau produsul acestora, de exemplu [factorul de caracterizare] × [procentul de atomi de carbon în structura aromatică]; (fig. 2, 3, 4, 5);

— liniaritatea obținută în figurile 6 și 7 dă posibilitatea ca prin folosirea ecuațiilor de regresie să se calculeze indicele Diesel și randamentul pentru unul dintre catalizatori, plecînd de la datele experimentale obținute pentru cel de-al doilea catalizator.

Randamentele, caracteristicile fizico-structurale ale produselor obținute, precum și metalele active și suportul catalizatorului B sînt o dovadă a faptului că pe acest catalizator predomină efectul de hidrocracare, pe cînd pentru catalizatorul A predomină efectul hidrogenant, așa cum rezultă, de altfel, și din figurile 1 la 5.

Concluzii

1. Se arată posibilitatea de a înnobila prin hidrogenare un amestec de motorine cu caracteristici necorespunzătoare.
2. S-au obținut corelații liniare între temperatura de lucru și randament sau indice Diesel, precum și între indicele Diesel și unele constante fizico-structurale ale produselor de hidrogenare.
3. S-a constatat că datele experimentale ale unuia dintre catalizatori se pot folosi în scopul calculării datelor similare pentru cel de-al doilea catalizator.
4. Se scoate în evidență caracterul hidrogenant sau hidrocracant al celor doi catalizatori utilizați.

Bibliografie

1. * * * Patent S.U.A. 3540997, Cl 208-69
2. * * * Patent S.U.A. 3535227, Cl 208-59
3. * * * Patent S.U.A. 3507778, Cl 208-111
4. * * * Patent S.U.A. 3506568, Cl 208-89
5. * * * Patent S.U.A. 3437589, Cl 208 254
6. * * * Patent francez 1421261, Cl Clog-C10 m.
7. * * * Patent francez 1410984, Cl C10 g.

* * *

brevete

PROCEDEU DE FABRICARE A HEPARINEI

BREVET R.S.R. Nr. 57733

Invenția se referă la un procedeu de fabricare a heparinei, utilizînd ca materie primă fie plămînul de bovine, fie balastul de la fabricarea inhibitorului de proteinaze din plămînul de bovine. În scopul epuizării totale a țesutului pulmonar de conținutul heparinic, procedeul folosește un amestec de sulfat de sodiu, 150 g/kg țesut, acetat de sodiu, 2,5 g/kg țesut, și hidroxid de zinc, 1,5 g/kg țesut, la un *p*H de 11 — 11,5. Amestecul se încălzește apoi la 60°C timp de o oră și la 90°C timp de o oră.

Procedeul prezintă următoarele avantaje:

— se valorifică rațional plămînul ca materie primă atît pentru fabricarea heparinei, cît și pentru fabricarea inhibitorului de proteinaze;

— se face o extracție totală a heparinei din plămîni.

Dosar nr. 64134
Data înregistrării: 04.08.1970
Data publicării: 24.09.1974
Int. Cl. A61 K 17/18
Cl.: 30 h, 2/04
C.Z.U. 615.361.018.53

AUTOR:
Farm. Gheorghe Mihăilescu

TITULAR:
Întreprinderea de medicamente „Biofarm"-București

PROCEDEU DE PREPARARE A UNUI UNGUENT OFTALMIC

BREVET R.S.R. Nr. 57743

Invenția se referă la un procedeu de preparare a unui unguent oftalmic destinat tratamentului infecțiilor produse de germeni rezistenți la cele mai multe antibiotice, însoțite de procese inflamatorii, prurit localizat.

Procedeul constă în obținerea unei baze de unguent prin topirea de lanolină, vaselină albă, ulei de parafină, parafină, în proporțiile date în invenție, după care se face sterilizarea amestecului omogen la 140°C timp de 2—2,1/2 ore și apoi răcirea la 25°C. Se înglobează apoi hidrocortizon, alcool și sulfat de kanamicină. Procedeul asigură concomitent păstrarea proprietăților principiului activ și obținerea unui unguent steril, posibil de folosit în oftalmologie și în alte diverse scopuri unde se impune condiția de a fi steril. Procedeul este, de asemenea, simplu și posibil de industrializat.

Dosar nr. 67049
Data înregistrării: 27.05. 1971
Data publicării: 19.10. 1974
Int. Cl. A61 K9/06
A61 j 3/04
Cl: 30 h, 9/04
C.Z.U.: 415,7

AUTORI:
Ing. Loty Zilberman
Ing. Ioan Nistor
Chim. Ioan Pop
Ing. Constantin Filipovici
Ing. Rodica-Angela Koropitzer
Farm. Ion Cruceanu

TITULAR:
Întreprinderea de antibiotice-Iași

cronică

Al V-lea simpozion „Noutăți în combaterea coroziunii" București, 1975

Problema protecției metalelor contra coroziunii este de mare actualitate pentru toate sectoarele de activitate, fenomenul de coroziune fiind întîlnit în aproape toate industriile unde cauzează pierderi apreciabile de materiale și în unele cazuri — cum este industria chimică — pierderi mari prin opriri ale procesului de producție și prin obținerea de produse degradate calitativ sau pierdute ca atare. Se apreciază anual pierderi în oțel de ordinul milioanelor de tone, ca urmare a proceselor de coroziune și se cheltuiesc sume enorme pentru lucrări de protecție care constau în înlocuirea oțelului obișnuit cu oțeluri inoxidabile, cu metale neferoase, placări, acoperiri, folosirea de inhibitori, și uneori supradimensionări ale instalațiilor, utilajelor și conductelor pentru asigurarea funcționării lor normale.

În combaterea coroziunii trebuie să se țină seama de următorii factori:

1. Protecția anticorosivă costă mai puțin decît efectele provocate de coroziune.
2. Prin protecție se asigură funcționarea normală a unei instalații.
3. Protecția asigură calitatea produsului fabricat.
4. Protecția reduce cheltuielile de întreținere ale unei instalații.
5. Orice protecție rezistă o anumită perioadă de timp, deci este necesară întreținerea, revizuirea sau chiar înlocuirea ei.

În funcție de tipul de coroziune, mediu și materialele respective alegerea modului de combatere este factorul cel mai important care cere o cunoaștere aprofundată a fenomenului și a efectelor scontate.

Procedeele de protecție constau în:

— utilizarea aliajelor rezistente la mediu corosiv respectiv;

— micșorarea caracterului agresiv al mediului;

— utilizarea peliculelor pentru acoperirea metalelor cu un strat protector.

Cel de al treilea procedeu a constituit tema celui de al V-lea Simpozion „Noutăți în combaterea coroziunii. Acoperiri cu produse organice pelicologene" organizat de comisia academiei R.S. România. Simpozionul a avut loc la 16 iunie 1975 în Aula Academiei R.S. România și a dezbătut o serie de probleme legate de dezvoltarea în perspectivă a industriei de materiale peliculogene la noi în țară — noutăți în ceea ce privește produse realizate și metode de aplicare a acestora. În cadrul simpozionului s-au prezentat următoarele lucrări:

— Aspecte privind coroziunea metalelor și protecția cu peliculogene, tendințe în dezvoltarea industriei de lacuri și vopsele, prof. A. Constantinescu.

— Probleme legate de protecția împotriva coroziunii cu vopsele, dr. ing. C. Robu

— Protecții anticorosive pe bază de rășini epoxidice fără solvenți utilizate în medii agresive, ing. M. Popescu și ing. D. Ivănică

— Grunduri solubile în apă utilizate în industria autovehiculelor, Ing. C. Voiculescu

— Vopsele moderne fără solvenți, de tip plastisol, aplicabile în strat gros, Chim. O Brătulescu și Ing. G. Schönfeld

— Aspecte privind acoperirile de protecție temporară, sudabile pe bază de plubere de zinc, Chim. G. Marin și ing. D. Neagu

— Mase de șpaclu epoxidice flexibilizate cu polimeri polisulfhidrici, Chim. A. Moraru

— Caracteristici elastoplastice a compoundurilor epoxidice pentru produsele anticorosive, A. Herdlika, V. Munteanu D. Teodorescu (INCERC).

Din cele oglindite în primul referat s-a desprins faptul că, pe plan mondial, în perioada 1970—1975, produsele de acoperire au fost reprezentate în proporție de 59% lacuri și vopsele pe bază de rășini sintetice urmînd să crească în anii următori la 77%, în special materialele pe bază de rășini alchidice, poliuretanice și epoxidice.

Și în țara noastră s-a acordat o atenție deosebită produselor anticorozive pe bază de rășini sintetice, a căror producție va crește de la 62% din totalul producției de peliculogene în 1975, la 77,5% în 1980. S-a remarcat, în același timp, că ponderea produselor pe bază de ulei va scădea de la 19,4% la 8,6%, în același interval. Acest aspect demonstrează linia pe care industria noastră o imprimă dezvoltării produselor de calitate superioară și din punct de vedere al protecției anticorosive. Din celelalte referate s-au reținut următoarele:

— Creșterea deosebită a sortimentelor de produse peliculogene în special pe bază de rășini solubile în apă, epoxidice, poliuretanice, siliconice, acrilice și acrilovinilice.

— Necesitatea realizării de produse care să dea pelicule cu rezistențe mărite în exploatare sau în condiții grele de lucru.

— Reducerea consumului specific de produs pentru unitatea de suprafață.

— Reducerea consumului de materiale deficitare la fabricarea și utilizarea vopselelor, mai ales a consumului de energie.

— Necesitatea reducerii costului operației de vopsire.

— Reducerea efectului de poluare a mediului înconjurător.

Acești factori au determinat dezvoltarea producției pe următoarele tipuri:

— produse conținînd apă în loc de solvenți organici;

— produse fără solvenți;

— produse aplicabile în strat gros.

În prima categorie intră vopselele pe bază de emulsii și vopsele pe bază de rășini solubile în apă.

Ca procedee moderne de vopsire s-a reținut uscarea la aer sau la temperaturi scăzute a produselor vopsite (80—100 °C în loc de 140—200 °C), asigurîndu-se rezistențe superioare la efectul coroziunii. De asemenea, procedeul de electrodepunere asigură o depunere uniformă ca grosime, pătrunderea cu ușurință în cavitățile obiectului supus vopsirii, un consum redus de energie la uscarea peliculei.

În categoria produselor fără solvenți intră produsele la care totalitatea materialelor din vopsea rămîn în peliculă după uscare, și anume:

— vopsele cu solvenți copolimerizabili;

— vopsele cu paste gelifiabile;

— vopsele sub formă de pulbere;

— vopsele pe bază de rășini lichide;

Referatul privind „Vopsele moderne fără solvenți, aplicabile în strat gros, tip plastisol" a demonstrat avantajele utilizării lacurilor și vopselelor cu corp 100%, care constau în reducerea timpului la operația de aplicare, lipsa de toxicitate și de inflamabilitate; utilizare totală a materialului de acoperire (corp 100%); obținerea de pelicule groase (125—600μ) într-o singură aplicare (uscarea se face la 180—280 °C timp de un minut); obținerea de pelicule cu rezistență mărită la agenți chimici și în mediu marin. Din referatul „Acoperirile de protecție temporară, solubile, pe bază de zinc", care a dezbătut o problemă importantă pentru sectorul construcții de mașini, a reieșit faptul că prin aplicarea unui strat de 25 μ de grund bogat în zinc, peste 91% în pelicula uscată, se protejează metalul impotriva coroziunii timp de 1 an. Această acoperire mai are și următoarele avantaje: uscare rapidă, aplicare prin pulverizare în strat uniform și conferă sudabilitate bună.

Utilizarea grundurilor bogate în zinc reprezintă pentru suprafețele metalice o galvanizare la rece, avînd o acțiune electrochimică cu efect pasivant.

În legătură cu masele de șpaclu, produse importante ca materiale de legătură, au fost comunicate rezultatele bune obținute cu mase de șpaclu epoxidice flexibilizate cu tiocol în proporție de 20%, ca domenii de aplicare fiind pardoselile și placările sau înzidirile, în special în medii foarte corosive.

Tot pe linia produselor utilizate la pardoseli, s-au relatat rezultatele obținute cu compounduri epoxidice cu adaosuri tip cauciuc acrilobutadienstirenic și tip tiocol, folosind drept întăritor un aduct epoxiaminic al rășinii dinox. Prin realizarea acestor amestecuri s-a realizat un produs cu proprietăți elastice și plastice superioare.

În cadrul simpozionului s-a relevat importanța dezvoltării în continuare a sectorului de peliculogene în sensul obținerii și introducerii în practică a unor produse noi, cu caracteristici superioare, pe bază de rășini sintetice și necesitatea continuării cercetărilor pentru obținerea de diverse tipuri pe bază de polimeri și compounduri, precum și găsirea de metode și practici de aplicare noi cu efecte pozitive în protecția contra coroziunii.

* * *

R. MIHAIL
A. WOINAROSCHY

O metodă de optimizare a proceselor complexe utilizînd transformata unui model. Aplicație la piroliza hidrocarburilor ușoare

D.C. 681.142-52:665.633.2

A different way, of a more general character, of optimizing the direction of the processes described by means of complex determinist models is examined. In a first stage, the determinist model is transformed into a statistical one, represented by a set of polynomial functions; the resulting model presents the great advantage of avoiding the numerical integration. During a second stage, the coordinates of the optimum are determined by applying a direct optimization technique of the transformed model. The method is illustrated by the optimization of a conventional pyrolisis process of light hydrocarbons.

Într-o lucrare anterioară [1] s-a prezentat evaluarea comparativă a două modele analitice (bazate pe ecuații de conservare a materiei, energiei și momentului) pentru procesul de piroliză a hidrocarburilor ușoare.

Concluzia lucrării menționate a fost aceea că printr-o alegere adecvată a constantelor cinetice se obțin modele matematice deterministe, care dau o bună reprezentare a procesului, respectiv corelări corecte între valorile variabilelor de ieșire (dependente) și ale variabilelor de intrare (independente), pentru diferite variații ale acestora din urmă.

Din punctul de vedere al optimizării operării procesului, aceste modele prezintă inconvenientul că sînt prea complexe față de numărul variabilelor independente care trebuie considerate și de mărimea domeniilor pe care acestea pot lua valori. Reducerea numărului de variabile independente prin folosirea planurilor de secțiune în hipersuprafața de răspuns reprezintă o metodă de soluționare restrînsă și uneori inoperantă, în cazul conducerii optimale cu ajutorul unui calculator de proces.

În consecință, s-a adoptat o altă cale pentru determinarea unor politici optimale de conducere a procesului, metoda constînd în două etape:

1) transformarea modelului complex într-un model mai simplu din punct de vedere matematic, dar de aceeași calitate a răspunsului;

2) optimizarea propriu-zisă a conducerii procesului pe baza modelului simplificat.

În vederea transformării într-un model simplificat a fost ales MODELUL B din lucrarea menționată, întrucît reprezintă mai fidel desfășurarea procesului, în special din punctul de vedere al distribuției produșilor.

I. Transformata unui model

1. *Programul experimental*

S-a urmărit obținerea unui model de corelație intrări-ieșiri, reprezentat prin ecuații algebrice de forma:

$$\bar{v} = f(\bar{u}) \tag{1}$$

unde: $\bar{u}$ reprezintă vectorul variabilelor independente, $\bar{v}$ — al celor dependente, f — funcții polinom. Acest tip de model, spre deosebire de cele bazate pe ecuații de conservare, prezintă marele avantaj că se evită integrările numerice. Ca tehnică de lucru s-a folosit metoda experimentului factorial compus rotabil [2].

Pe lîngă avantajul unui număr mic de experimentări necesare și al unui volum redus de calcul de prelucrare a datelor, metodele experimentului factorial activ aplicate direct la identificarea proceselor prezintă și un mare inconvenient, și anume faptul că prin efectuarea experimentului procesul tehnologic cercetat este scos forțat din regimul de funcționare, iar unele combinații de valori ale variabilelor independente (controlabile) din matricea de programare a experimentului pot fi inacceptabile prin consecințele lor. În situația de față, acest inconvenient dispare, datele necesare obținerii coeficienților polinoamelor de corelare intrări—ieșiri fiind obținute prin simularea pe calculator, cu ajutorul programului CRATER B, a operării reactorului de piroliză.

Într-o primă etapă s-au definit variabilele independente u_i, valorile de centru $u_{0,i}$ și domeniile de variație Δ_i a acestora (tabelul 1).

Ca mărimi componente ale vectorului dependent $\bar{v}$ au fost alese conversia globală, temperatura, presiunea totală și fracțiile molare ale diferiților componenți la ieșirea din reactor. Prin translatarea originii planurilor variabilelor independente în centrul experimentului se obțin valorile centrate:

$$u_i^o = u_i - u_{o,i} \tag{2}$$

iar prin normare (exprimarea valorilor variabilelor independente în unități de variație) rezultă:

$$x_i = \frac{u_i^o}{\Delta_i} = \frac{u_i - u_{o,i}}{\Delta_i} \tag{3}$$

Variabilele normate x_i iau valoarea $+1$, pentru $u_i = u_{i_{\max}}$ și valoarea -1 pentru $u_i = u_{i_{\min}}$.

Dacă L este dimensiunea vectorului variabilelor dependente v_l și R a celor independente x_i, polinoamele de corelare intrări-ieșiri de gradul II vor fi de forma:

$$v_l = a_{o_l} + \sum_{i=1}^{R} a_{i_l} x_i + \sum_{\substack{i=1 \\ j=i+1}}^{R-1} a_{ij_l} x_i x_j + \sum_{\substack{i=1 \\ l=1 \ldots L}}^{R} a_{ii_l} x_i^2 \tag{4}$$

unde coeficienții a_{o_l}, a_{i_l}, a_{ij_l}, a_{ii_l} s-au calculat în conformitate cu teoria experimentului compus rotabil [2].

Astfel, întrucît $R = 6$ și deoarece s-a efectuat doar o jumătate din experimentul total, au fost necesare, conform matricei de programare a tipului respectiv de experiment, 53 de rulări ale programului CRATER B pentru obținerea a 53 de seturi de valori ale variabilelor din vectorul $\bar{v}$, după cum urmează:

— 32 rulări (2^{6-1}) avînd ca date de intrare combinațiile de puncte extreme $x_i = \pm 1$;

— 12 rulări suplimentare (2×6) pentru date de intrare corespunzătoare la puncte pe axe cu coordonate $\pm 2{,}378$.

Tabelul 1

DEFINIREA VARIABILELOR INDEPENDENTE

Variabila independentă	Notația în modelul		Valoarea de centru u_{oi}	Domeniul de variație Δi
	analitic	statistic		
Temperatura gazelor la intrarea în reactor, °C	t_0	u_1	600	± 20
Debitul total de alimentare, kg/h	G	u_2	3500	± 500
Fluxul caloric, kcal/m²h	Φ	u_3	50000	±10000
Presiunea gazelor la intrarea în reactor, atm.	P_0	u_4	4	± 1
Fracția molară a aburului la intrarea în reactor	y_{A_0}	u_5	0,3	± 0,1
Raportul etan/propan la alimentare	$(y_{C_2}/y_{C_3})_0$	u_6	0,125	± 0,125

Tabelul 2

COEFICIENȚII POLINOAMELOR $v_i = f(x_i)$.

Variabila dependentă / Coeficient	Conversia finală, ζ_{fin}	Temperatura finală, t_{fin}	Presiunea finală P_{fin}	Fracții molare la ieșirea din reactor					
				$(y_{H_2})_{fin}$	$(y_{CH_4})_{fin}$	$(y_{C_2H_4})_{fin}$	$(y_{C_2H_6})_{fin}$	$(y_{C_3H_6})_{fin}$	$(y_{C_3H_8})_{fin}$
	v_1	v_2	v_3	v_4	v_5	v_6	v_7	v_8	v_9
a_0	0,86771	850,03247	2,32828	0,16331	0,21771	0,21039	0,04827	0,1675	0,00996
a_1			0,04537				−0,00227		
a_2	−0,07436	−13,9983	−0,54467	−0,00925	−0,01408	−0,01142	−0,00263	−0,01172	0,04175
a_3	0,0255	8,70212	0,31634	0,00405	0,00586	0,00381	0,00121	0,00406	−0,01486
a_4	0,03639	4,56035	0,25727	0,00567	0,00916	0,00913	0,00282	0,00755	−0,02715
a_5				−0,01248	0,01822	−0,01802	−0,00873	−0,01484	−0,00405
a_6	0,01878		−0,06879		0,00537	0,00085	−0,00954	0,00461	0,00291
a_{11}	−0,02875	−29,30753	−0,05528	−0,00551	−0,00713	−0,0071	−0,00254	−0,00502	
a_{22}	−0,04501	−30,7269	−0,1496	−0,00774	−0,00987	−0,00991	−0,00212	−0,00717	0,00728
a_{33}	−0,03748	−31,14627	−0,13094	−0,00647	−0,00867	−0,00838	−0,00263	−0,00624	0,0036
a_{44}	−0,08588	−34,32985	0,03983	−0,0166	−0,01936	−0,02069	−0,00058	−0,0146	0,03573
a_{55}	−0,02644	−27,87378	−0,06033	−0,00578	−0,00734	−0,00741	−0,00269	−0,00517	
a_{66}	−0,03697	−29,01929	−0,0733	−0,00434	−0,0102	−0,00676	0,00262	−0,00741	
a_{12}						0,00197	−0,00232		
a_{13}						−0,002	0,00257		
a_{14}	0,08904	15,41936	1,30204	0,00774	0,022	0,01459	0,00913	0,01653	−0,05596
a_{15}						−0,00116	−0,00202		
a_{16}	−0,05620		0,04222		−0,01566	−0,00586	0,03179	−0,01276	−0,00611
a_{23}	0,01907			0,00335		0,00599	0,00215	0,00358	−0,01339
a_{24}				0,00099		−0,00278	0,00308	−0,00074	0,00268
a_{25}						0,00103	−0,00173	0,00084	−0,00492
a_{26}			−0,03472			0,00146	−0,00218		
a_{34}						0,00169	−0,00321		
a_{35}			−0,03847	−0,00083		−0,00255	0,00314		0,00261
a_{36}						−0,0023	0,0034		0,00345
a_{45}						0,00157	0,00183		
a_{46}				0,00292		0,00304	−0,00432	−0,00183	0,00587
a_{56}	0,002242		0,16295	−0,00425		−0,00682	−0,00128	−0,00362	0,01413

Observații. Spațiile libere corespund coeficienților nesemnificativi eliminați pe baza criteriului Student.

Întrucît punctul cu coordonata $x_6 = -2{,}378$ nu avea sens fizic a fost înlocuit cu punctul $x_6 = -1$;

— 9 rulări cu date de intrare, combinații de variabile independente, cu o dispersie constantă de 2% în jurul centrului experimentului (dispersie arbitrar aleasă).

Cele 53 de seturi ale variabilelor dependente $\bar{v}$ astfel obținute și matricea de programare a experimentului au constituit datele pe baza cărora, cu ajutorul programului ECOR (experiment compus rotabil), s-au calculat coeficienții „a" ai polinoamelor de corelație.

Coeficienții nesemnificativi au fost eliminați în conformitate cu criteriul Student, iar adecvanța modelului statistic astfel obținut a fost testată cu criteriul Fischer (valorile ambelor criterii au fost alese pentru un grad de încredere al modelului statistic de 95%).

În tabelul 2 se prezintă valorile coeficienților polinoamelor modelului statistic și semnificațiile corespunzătoare ale variabilelor dependente v_i.

2. *Compararea predicțiilor modelului determinist și ale celui statistic*

În interiorul domeniului normat de variație a variabilelor independente $-1 \leqslant x_i \leqslant +1$, $i = 1 \ldots 6$ au fost generate aleator 20 de puncte ale căror coordonate s-au obținut pe baza relației:

$$x_i = -1 + 2.r \qquad (5)$$

unde $r \in [0,1]$ este un număr aleator rezultat dintr-un program de generare de numere pseudoaleatoare în formă normată. Cu aceste date de intrare s-au calculat valorile variabilelor dependente corespunzătoare, prezise de modelul analitic și modelul statistic.

Calculele pentru modelul analitic s-au făcut tot cu ajutorul programului CRATER B, pentru care variabilele independente x_i în formă normată au fost transformate în valori absolute u_i (relația 3). Pentru modelul statistic s-a utilizat subrutina MODEL, care acceptă ca valori de intrare x_i.

Tabelul 3

COMPARAȚIE ÎNTRE REZULTATELE MODELULUI ANALITIC (A) ȘI STATISTIC (S) ÎN 20 DE PUNCTE ALEATOARE ÎN INTERIORUL DOMENIULUI EXPERIMENTULUI FACTORIAL

Nr. crt.	Variabile independente u_i						COD	Variabile dependente v_i							
	t_o	G	Φ	P_o	y_{Ao}	$(y_{C_2}/y_{C_3})_0$		ζ_{fin}	t_{fin}	$(y_{H_2})_{fin}$	$(y_{CH_4})_{fin}$	$(y_{C_2H_4})_{fin}$	$(y_{C_2H_6})_{fin}$	$(y_{C_3H_6})_{fin}$	$(y_{C_3H_8})_{fin}$
1	589	3996	56823	4,28	0,391	0,208	A	0,799	846	0,151	0,176	0,189	0,07	0,138	0,01
							S	0,724	748	0,125	0,171	0,162	0,018	0,1325	0,05
2	580,1	3081	58405	4,65	0,204	0,127	A	0,83	853,8	0,166	0,231	0,218	0,075	0,18	0,006
							S	0,758	748	0,156	0,209	0,204	0,033	0,1627	0,01
3	593,6	3943	50717	4,23	0,211	0,090	A	0,718	788	0,155	0,206	0,201	0,054	0,16	0,088
							S	0,728	785,5	0,154	0,204	0,197	0,056	0,156	0,06
4	587,5	3631	44223	4,74	0,337	0,112	A	0,729	784,4	0,139	0,186	0,180	0,056	0,145	0,065
							S	0,732	789,9	0,1388	0,180	0,177	0,047	0,139	0,056
5	608,7	3651	52694	4,07	0,290	0,063	A	0,860	830	0,160	0,218	0,208	0,038	0,17	0,023
							S	0,839	830,7	0,160	0,213	0,207	0,045	0,164	0,018
6	584,4	3568	44493	3,04	0,400	0,200	A	0,615	815,6	0,128	0,146	0,155	0,079	0,114	0,089
							S	0,749	751,9	0,115	0,177	0,154	0,017	0,135	0,042
7	597,9	3373	41269	3,54	0,325	0,203	A	0,685	799,5	0,143	0,173	0,180	0,086	0,135	0,059
							S	0,800	797,2	0,145	0,197	0,189	0,034	0,153	0,026
8	611,2	3580	50961	4,41	0,383	0,161	A	0,838	853,9	0,152	0,189	0,193	0,061	0,147	0,004
							S	0,838	816	0,146	0,197	0,188	0,041	0,150	0,0001
9	588,8	3776	56966	3,05	0,319	0,100	A	0,696	819,6	0,142	0,179	0,181	0,042	0,140	0,098
							S	0,733	784,5	0,137	0,183	0,176	0,053	0,141	0,047
10	606	3080	40355	4,14	0,383	0,216	A	0,772	822,8	0,145	0,177	0,184	0,082	0,138	0,013
							S	0,808	764,9	0,140	0,185	0,180	0,035	0,144	0,001
11	597,7	3745	47013	4,52	0,260	0,071	A	0,740	783,3	0,150	0,204	0,196	0,043	0,159	0,082
							S	0,766	810,5	0,154	0,205	0,197	0,060	0,157	0,046
12	583	3870,5	46571	4,5	0,343	0,041	A	0,733	780,8	0,138	0,187	0,179	0,026	0,145	0,092
							S	0,647	763,3	0,132	0,157	0,163	0,071	0,122	0,063
13	619,8	3924	45019	3,72	0,324	0,141	A	0,677	796,5	0,139	0,174	0,177	0,062	0,136	0,087
							S	0,665	764,6	0,131	0,170	0,170	0,029	0,130	0,086
14	602,2	3572	47858	4,84	0,350	0,174	A	0,786	821,5	0,147	0,190	0,189	0,076	0,149	0,016
							S	0,814	813	0,146	0,198	0,189	0,043	0,152	0,018
15	582,9	3012,5	45673	4,11	0,286	0,157	A	0,823	840,5	0,161	0,209	0,207	0,072	0,163	0,007
							S	0,876	799,3	0,161	0,218	0,210	0,038	0,172	0,0001
16	609,5	3791,5	49012	3,20	0,285	0,123	A	0,660	806,4	0,142	0,178	0,181	0,056	0,139	0,109
							S	0,680	791,5	0,137	0,178	0,176	0,038	0,137	0,105
17	591,9	3817,5	54423	4,20	0,200	0,124	A	0,776	810	0,165	0,217	0,213	0,065	0,169	0,044
							S	0,777	792,2	0,162	0,214	0,209	0,052	0,166	0,037
18	584,8	3045,4	58555	3,37	0,217	0,158	A	0,837	854	0,177	0,218	0,225	0,068	0,171	0,010
							S	0,847	774	0,158	0,228	0,208	0,045	0,176	0,020
19	618,5	3046	52164	4,36	0,296	0,213	A	0,796	849,7	0,162	0,197	0,204	0,087	0,154	0,004
							S	0,864	800,6	0,162	0,214	0,204	0,066	0,166	0,0001
20	602,4	3431	40930	3,53	0,350	0,040	A	0,742	790,2	0,140	0,185	0,181	0,022	0,144	0,091
							S	0,760	786,2	0,142	0,179	0,182	0,041	0,139	0,042
	dm_i							0,041	35	0,0058	0,010	0,0064	0,028	0,0079	0,019

(Această subrutină va fi utilizată şi în etapa următoare, de optimizare a operării procesului).

Rezultatele obţinute prin ambele modele sînt prezentate în tabelul 3, împreună cu deviaţiile medii dm_i ale fiecărei variabile dependente date de modelul statistic în raport cu modelul analitic:

$$dm_i = \frac{\sum_{i=1}^{20} |v_{S_i} - v_{A_i}|}{20} \tag{6}$$

După cum se observă din tabelul 3, pentru unele variabile concordanţa dintre cele două modele este bună, în timp ce pentru altele este puţin satisfăcătoare. Astfel, abaterile cele mai mari le prezintă temperatura finală, fracţiile molare ale etanului şi propanului la ieşirea din reactor şi, într-o măsură ceva mai mică, conversia finală. În schimb, fracţiile molare la ieşirea din reactor pentru etilenă şi propilenă sînt foarte bine corelate prin intermediul polinoamelor de gradul II.

Trebuie observat că în modelul statistic variabilele dependente nu se influenţează reciproc, de exemplu dacă în realitate (ca şi în modelul analitic) t_{fin} influenţează distribuţia produşilor şi conversia finală, în polinoamele (4) variabilele de ieşire (t_{fin}, ζ_{fin}, y_{fin} etc.) sînt legate doar de variaţia celor 6 variabile independente considerate.

În consecinţă, variabilele pentru care nu s-au obţinut corelări suficient de satisfăcătoare pot fi tratate în modul următor: îmbunătăţirea în continuare a modelului statistic prin rafinarea programului experimental [2] sau utilizarea lor cu precauţie în etapa următoare de optimizare propriu-zisă, verificînd consistenţa fizică a rezultatelor.

Avînd în vedere caracterul demonstrativ al acestei lucrări, s-a ales cea de-a doua cale. În funcţiile obiectiv ce vor fi construite în continuare, ponderea cea mai mare o vor avea variabilele $(y_{C_2H_4})_{fin}$ şi $(y_{C_3H_6})_{fin}$, variabile calculate cu o bună precizie cu ajutorul modelului statistic.

În funcţiile obiectiv respective vor intra şi fracţiile molare ale celorlalţi componenţi la ieşirea din reactor, fiind necesare calculării masei moleculare medii a amestecului gazos efluent; eroarea introdusă pe această cale de variabilele nesatisfăcător corelate este însă, foarte mică, datorită valorilor absolute mici ale respectivelor variabile ($(y_{C_2H_6})_{fin}$ şi $(y_{C_3H_8})_{fin}$).

II. Optimizarea unui model statistic prin metoda COMPLEX

În cele ce urmează se prezintă tehnica propriu-zisă de optimizare utilizată şi regimurile optime determinate prin considerarea diferitelor regimuri de operare.

1. *Stabilirea sistemului de restricţii*

Procesul de piroliză este supus unor restricţii fizice, datorate tehnologiei practicate, care suplimentează modelul matematic propriu-zis. Restricţiile explicite sînt un rezultat direct al limitelor impuse domeniilor de variaţie a variabilelor independente.

Întrucît polinoamele de corelaţie sînt deduse pentru variabilele independente în forma normată, restricţiile explicite se vor scrie astfel:

$$-1 \leqslant x_i \leqslant 1 \quad i = 1 \ldots 6 \tag{7}$$

iar:

$$t_0 = 600 + 20\ x_1 \tag{8}$$
$$G = 3500 + 500\ x_2 \tag{9}$$
$$\Phi = 50\,000 + 10\,000\ x_3 \tag{10}$$
$$P_0 = 4 + x_4 \tag{11}$$
$$y_{A0} = 0{,}3 + 0{,}1\ x_5 \tag{12}$$
$$(y_{C_2}/y_{C_3})_0 = 0{,}125 + 0{,}125\ x_6 \tag{13}$$

Restricţia (7) pentru $i = 6$ a fost modificată la $x_6 = 1$, din considerente ce vor fi explicate în continuare în scopul evitării unui optim banal.

Conducerea efectivă a procesului de piroliză în instalaţiile industriale impune ca temperatura gazelor care părăsesc reactorul să nu depăşească o anumită valoare (peste care efectul cocsării devine important şi nedorit), iar presiunea gazelor la ieşirea din cuptorul de piroliză să aibă o valoare minimă specificată, pentru asigurarea transportului prin conducte către secţia de separare. În consecinţă, rezultă ca necesară impunerea următoarelor restricţii implicite:

$$t_{fin} \leqslant 850 \tag{14}$$
$$P_{fin} \geqslant 1{,}8 \tag{15}$$

2. *Tipuri de regimuri optime de operare*

Cu sistemul de restricţii anterior definit s-a căutat, prin formularea mai multor funcţii obiectiv, să se investigheze schimbările care survin în valorile variabilelor independente corespunzătoare optimului în funcţie de modificarea anumitor cerinţe sau conjuncturi economice. În consecinţă, au rezultat următoarele probleme de optimizare:

Problema P1

Se urmăreşte maximizarea producţiei de etilenă. Expresia funcţiei obiectiv va fi:

$$\max_{x_i} Z_{P1} = \max_{x_i} \left\{ G \frac{M_{C_2H_4}}{\sum_i (y_i)_{fin} M_i} (y_{C_2H_4})_{fin} \right\} \text{ kg/h} \tag{16}$$

unde G şi y_i sînt, aşa cum s-a arătat, funcţii de x_i.

Problema P2

Analog cu problema P1 se urmăreşte maximizarea producţiei de propilenă. Rezultă:

$$\max_{x_i} Z_{P2} = \max_{x_i} \left\{ G \frac{M_{C_3H_6}}{\sum_i (y_i)_{fin} M_i} (y_{C_3H_6})_{fin} \right\} \text{ kg/h} \tag{17}$$

Problema P3

Formularea acestei probleme urmăreşte determinarea condiţiilor de lucru care maximizează producţia valorică de propilenă şi etilenă în condiţiile unui raport între costul propilenei şi al etilenei de 20: 1.

În tabelul 4 sînt prezentate preţurile de vînzare a etilenei şi propilenei în S.U.A. şi Europa de vest în luna martie 1974 [3]. Funcţia obiectiv aleasă va fi:

$$\max_{x_i} Z_{P3} = \max_{x_i} \{0{,}135\,(Z_{P1} + 20\,Z_{P2})\} \text{ \$/h} \tag{18}$$

Problema P4

Problema P4 este identică cu P3, cu excepţia raportului între costul propilenei şi al etilenei, care în acest caz este de 7:1.

$$\max_{x_i} Z_{P4} = \max_{x_i} \{0{,}270\ (Z_{P1} + 7\,Z_{P2})\} \text{ \$/h} \tag{19}$$

Prin formulare şi studiu comparativ al rezultatelor acestor probleme s-a urmărit studierea variaţiilor condiţiilor de lucru în raport cu conjunctura economică.

Tabelul 4

PREŢURI DE VÎNZARE A PROPILENEI ŞI ETILENEI, $/t [3]

	S.U.A.	Europa de vest
Propilenă	2 730	1 895
Etilenă	132—154	220—274
Cost propilenă/cost etilenă	~20	~7

Problema P3'

În multe procese industriale, maximizarea producției nu corespunde cu regimul optim economic datorită valorii mari a cheltuielilor generate de materiile prime, de energie, de utilități etc. Funcțiile obiectiv definite anterior nu au luat în considerație aceste cheltuieli.

Considerînd în exclusivitate reactorul de piroliză și instalația de comprimare a amestecului de alimentare, se poate scrie următoarea funcție a beneficiului net, considerată ca o măsură a eficienței economice:

$$B = V_P - V_M - V_{EL} - V_C - V_{FM}) \tag{20}$$

În lipsa unor valori certe ale costului materiei prime (etan + propan), mărime în general neparticularizată pe platformele chimice, termenul V_M a fost anulat. Urmarea acestui fapt asupra poziției optimului este de așteptat să fie mică, deoarece raportul dintre acest cost și celelalte costuri care apar în expresia (20) este foarte mic. Întrucît cheltuielile cu forța de muncă F_M sînt practic constante în raport cu variația condițiilor de lucru, se poate neglija și acest termen. Pentru cheltuielile de energie electrică și calorică s-au adoptat următoarele expresii:

$$V_{EL} = c_{EL} \frac{G}{\sum_i y_{i_o} \varrho_i} (P_o - 1) f_t \frac{1}{\eta_C} \tag{21}$$

$$V_C = c_C \left[\pi d_t L_t \Phi \frac{1}{\eta_t} + G \frac{M_A}{\sum_i y_{i_o} M_i} y_{A_o} h_A \right] \tag{22}$$

Drept costuri unitare ale energiei electrice și termice s-au luat valorile medii actuale pe plan mondial, respectiv:

$c_{EL} = 0{,}015$ \$/kWh
$c_C = 1 \cdot 10^{-5}$ \$/kcal

iar pentru randamentul total al instalației de comprimare a amestecului de etan — propan η_c și pentru randamentul transferului termic prin radiație și convecție în reactor η_t s-au considerat următoarele valori:

$$\eta_c = 0{,}9$$
$$\eta_t = 0{,}6$$

Pe baza acestor considerente a rezultat:

$$\underset{x_i}{\text{Max}}\, Z_{P3'} = \underset{x_i}{\text{Max}} \left\{ Z_{P3} - V_{EL} - V_C \right\} \tag{23}$$

În final s-au considerat două tipuri de regimuri care ar putea apare în cadrul unor probleme de optimizare a întregii instalații în urma unor cerințe ale secției de separare a produșilor de piroliză. În consecință, s-a urmărit determinarea condițiilor de lucru care maximizează conținutul de etilenă, respectiv de propilenă, în efluentul reactorului.

Problema P5

$$\underset{x_i}{\text{Max}}\, Z_{P5} = \underset{x_i}{\text{Max}} \left\{ (y_{C_2H_4})_{\text{fin}} \right\} \tag{24}$$

Problema P6

$$\underset{x_i}{\text{Max}}\, Z_{P6} = \underset{x_i}{\text{Max}} \left\{ (y_{C_3H_6})_{\text{fin}} \right\} \tag{25}$$

Prin formularea problemelor P5 și P6 s-a urmărit, de fapt, studierea posibilităților modificării distribuției produșilor prin intermediul variabilelor de control.

Revenind la sistemul de restricții și studiind expresiile funcțiilor obiectiv, se observă că menținerea restricției asupra raportului fracțiilor C_2 și C_3 la alimentare în forma din relația (7) ar duce invariabil la soluția $x_6^* = -1$, adică $(y_{C_2})^*_0 = 0$ pentru oricare din cele 7 probleme propuse, datorită posibilității de cracare mai ușoare a propanului (a se vedea și rezultatele din [1]).

În practică, modificarea liberă a acestei variabile nu este în general realizabilă sau economic realizabilă, de fapt dispunîndu-se de un amestec de fracțiuni C_2 și C_3 de compoziție dată. Alegerea acestui raport ca variabilă independentă în etapa elaborării modelului statistic a fost însă deliberată, în scopul păstrării generalității modelului. În etapa de optimizare menținerea raportului respectiv ca variabilă independentă nemaiavînd sens, s-a modificat restricția (7) pentru $i = 6$, după cum s-a menționat.

3. *Metoda COMPLEX*

Metoda originală a lui Box [5], care reprezintă o generalizare pentru funcții obiectiv supuse la restricții a metodei simplex a lui *Spendley* și colab. [6] și completată de Nelder și Mead [7], determină:

$$\underset{x}{\text{Max}}\, f(\bar{x}) \tag{26}$$

unde $\bar{x} \in E^n$.
E^n fiind spațiul euclidian al vectorului n dimensional $\bar{x}$ al variabilelor independente supuse restricțiilor explicite:

$$\bar{x}_{\min} \leqslant \bar{x} \leqslant \bar{x}_{MAX} \tag{27}$$

și implicite:

$$Y_{\min_i} \leqslant Y_i \leqslant Y_{MAX_i} \quad i = 1 \ldots m \tag{28}$$

unde $\bar{x}_{\min}$, $\bar{x}_{MAX}$, $Y_{\min_i}$, Y_{MAX_i} sînt constante numerice, iar Y_i funcții de variabilele $\bar{x}$.

Varianta datorată lui Box utilizează un set de minimum $k = n + 1$ puncte exploratoare, din care unul reprezintă punctul de pornire cunoscut, care verifică sistemul restricțiilor (27) și (28), avînd coordonate x_{i_o}. Celelalte $k - 1$ puncte se obțin printr-o generare aleatoare:

$$x_{ij} = x_{\min_i} + r(x_{MAX_i} - x_{\min_i}) \tag{29}$$
$$i = 1 \ldots n$$
$$j = 2 \ldots k$$

r reprezentînd un număr aleator în intervalul [0,1], iar indicele j numerotînd punctul explorator. Dacă un astfel de punct j violează cel puțin una dintre restricțiile implicite (28), punctul este mutat la jumătatea segmentului ce-l unește cu centroidul celorlalte $j - 1$ puncte, adică:

$$x_{ij}^n = x_{ij}^v - 1/2 \left(x_{ij}^v - \frac{\sum_{p=1}^{j-1} x_{ip}}{j-1} \right)$$

indicii superiori n și v indicînd noua și vechea valoare a coordonatei x_i a punctului j.

Se repetă procedura pînă cînd toate cele k puncte satisfac restricțiile sistemului. După cum se observă, punctele exploratoare reprezintă vîrfurile unui hiperpoliedru neregulat, spre deosebire de metoda simplex, unde acesta este regulat (modificarea a fost făcută în scopul grăbirii etapei de inițializare a punctelor exploratoare). Utilizarea a mai mult de $n + 1$ puncte exploratoare a fost introdusă de Box în scopul evitării terminării anormale a ascensiunii în subspații plasate pe o limită explicită a variabilelor independente.

În continuare se calculează funcția obiectiv în cele k puncte exploratoare, iar punctul corespunzător valorii minime este înlocuit cu proiecția sa față de centroidul celorlalte $k - 1$ puncte, multiplicată cu un factor de reflexie $\alpha \geqslant 1$. Dacă noul punct nu satisface sistemul restricțiilor implicite (28) sau prezintă în continuare o valoare minimă în raport cu celelalte puncte, se face o deplasare înapoi a punctului la jumătatea segmentului de unire cu centroidul celorlalte puncte. Utilizarea factorului de reflexie supraunitar (în varianta simplex acesta era egal cu 1) are ca efect compensarea contracției rezultate a poliedrului de puncte exploratoare.

În cazul violării unei limite explicite a uneia dintre variabilele independente (27), respectivei variabile i se atribuie o valoare în imediata vecinătate a limitei în interiorul domeniului permis.

Pentru cazul cel mai simplu de reprezentat grafic ($n = 2$, $k = 3$, $\alpha = 1$), se ilustrează în figura 1 metoda complex în varianta ei inițială.

O ascensiune completă se termină prin căderea punctului proiectat în centroid, iar dacă criteriul de convergență utilizat nu este satisfăcut se reinițiază o nouă ascensiune (ce se face cu păstrarea punctului cel mai valoros obținut anterior).

Se menționează cîteva dintre criteriile de oprire care se pot utiliza combinat sau independent:

— executarea unui număr propus de iterații;

— valoarea maximă a funcției obiectiv la sfîrșitul unui număr propus de iterații rămîne nemodificată;

— la sfîrșitul unei iterații raportul $C = (f_{MAX} - f_{min})/f_{MAX}$ are o valoare impusă suficient de mică (10^{-3} .. — 10^{-5}) (prin iterații s-au subînțeles proiecțiile punctului corespunzător lui f_{min}).

Pentru a se verifica faptul că nu s-a determinat un optim local, ci unul global, poate fi repetată tehnica de ascensiune cu alte puncte inițiale de pornire.

În scopul creșterii vitezei de convergență către optim, U m e d a și I c h i k a w a [4] au propus două modificări la varianta inițială a lui Box.

Într-o serie de lucrări [4, 5, 6, 7, 8] s-a căutat să se stabilească influența numărului de puncte exploratoare k utilizate și a factorului de reflexie α asupra vitezei și preciziei de determinare a optimului. Valorile recomandate reprezintă, însă, numai medii pe un număr de cazuri studiate. O alegere cît mai bună a acestor valori depinde de cunoașterea formei hipersuprafeței de răspuns $f(\bar{x})$ în spațiul E^n și de traiectoria urmată de poliedrul explorator, ceea ce în majoritatea cazurilor nu poate fi evaluat. Se recomandă $\alpha = 1{,}62$ și $k = n + 2$ sau $n + 3$.

Problema unor valori α și k variabile în cursul ascensiunii rămîne încă deschisă și interesantă de abordat.

Metoda sugerată de Box, cu modificările propuse de Umeda și Ichikawa, a constituit suportul teoretic al elaborării subrutinei de optimizare OSION (Optimizarea SIstemelOr Neliniare) utilizată la rezolvarea problemelor propuse în paragraful precedent.

4. *Rezultate și discuții*

În tabelul 5 se prezintă valorile inițiale (pentru punctul corespunzător centrului experimentului factorial) și valorile optime găsite pentru variabilele modelului și pentru funcțiile obiectiv. Se indică, de asemenea, numărul total de iterații (de proiecții ale punctului cel mai nefavorabil) efectuate pentru fiecare problemă și valorile minime atinse pentru criteriul de convergență $(f_{MAX} - f_{min})/f_{MAX}$. Rezultatele pentru problema P3′ nu sînt trecute în tabelul 5, deoarece sînt aproape

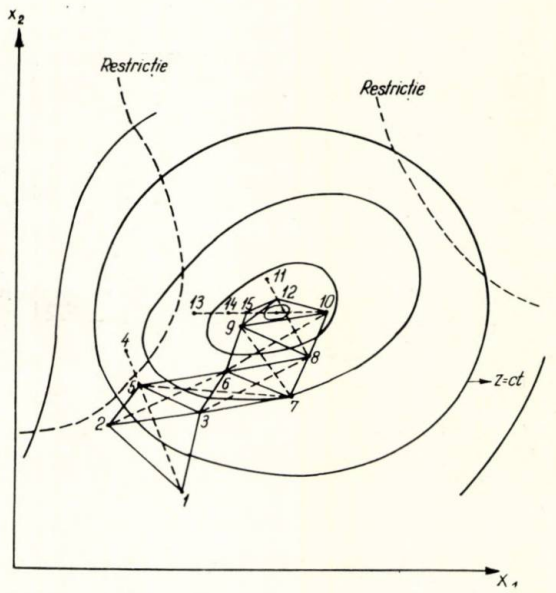


Fig. 1. Principiul metodei complex în varianta sa inițială.

identice cu cele ale problemei P3, excepție făcînd, evident, valoarea funcției obiectiv optime.

Studiind aceste rezultate se pot face următoarele constatări:

Pentru problemele P1 — P4 (inclusiv P3′), valorile corespunzătoare soluțiilor optime pentru fluxul caloric și temperatura de intrare sînt valorile maxime admise prin restricțiile (1) și (3), în timp ce valoarea optimă a raportului de abur/hidrocarburi la alimentare coincide cu limita inferioară admisă acestei variabile (restricția 5). Rezultatele sînt explicabile prin formularea funcțiilor obiectiv respective, în care s-au urmărit maximizări de producții. Debitul de alimentare are valori optime corespunzătoare atît unei producții, cît și unei

Tabelul 5

SOLUȚIILE INIȚIALE ȘI OPTIME ALE PROBLEMELOR P1 — P6

Mărimea fizică	Valori inițiale	Valori optime					
		problema P1	problema P2	problema P3	problema P4	problema P5	problema P6
Funcția obiectiv Z	$Z_{P_1} = 931{,}5$ $Z_{P_2} = 1135{,}1$ $Z_{P_3} = 3119{,}2$ $Z_{P_4} = 2400$ $Z_{P_5} = 0{,}205$ $Z_{P_6} = 0{,}165$	1040,315	1205,872	3395,55	2558,5	0,227	0,192
Criteriul de convergență	—	$0{,}8.10^{-5}$	$0{,}7.10^{-5}$	$0{,}9.10^{-5}$	$0{,}48.10^{-5}$	$0{,}63.10^{-5}$	$0{,}1.10^{-4}$
Numărul de iterații	0	111	73	79	70	178	300
Variabile independente							
t_0, °C	600	620	620	620	620	594,7	580,1
G, kg/h	3500	3844,86	3707,8	3716,1	3720,1	3213,5	3056,1
Φ kcal/m^2·h	50000	60000	60000	60000	60000	50913,3	50171,2
P_0, atm	4	4,718	4843	4,8	4,82	4,2	3,635
y_{A_0}	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,205
Variabile dependente							
ξ_{fin}	0,88	0,735	0,763	0,763	0,761	0,886	0,913
t_{fin} °C	850	712,8	72›,7	723,8	722,1	788,2	755
P_{fin} atm	2,33	2,811	3,218	3,11	3,15	2,2	2,62
$(y_{H_2})_{fin}$	0,167	0,158	0,16	0,16	0,16	0,173	0,16
$(y_{CH_4})_{fin}$	0,212	0,196	0,203	0,203	0,202	0,232	0,238
$(y_{C_2H_4})_{fin}$	0,205	0,204	0,207	0,207	0,207	0,227	0,22
$(y_{C_2H_6})_{fin}$	0,042	0,079	0,081	0,08	0,08	0,039	0,019
$(y_{C_3H_6})_{fin}$	0,165	0,156	0,16	0,16	0,16	0,185	0,192
$(y_{C_3H_8})_{fin}$	0,006	0,001	0,001	0,011	0,001	0,0005	0,0003

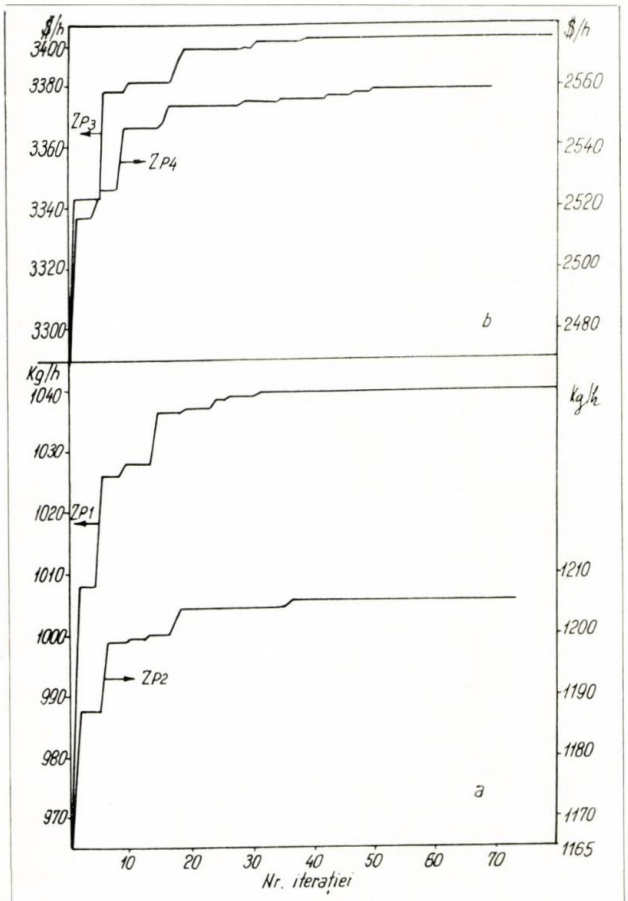


Fig. 2. Convergenţa către optim a funcţiilor obiectiv $Z_{P1} - Z_{P4}$.

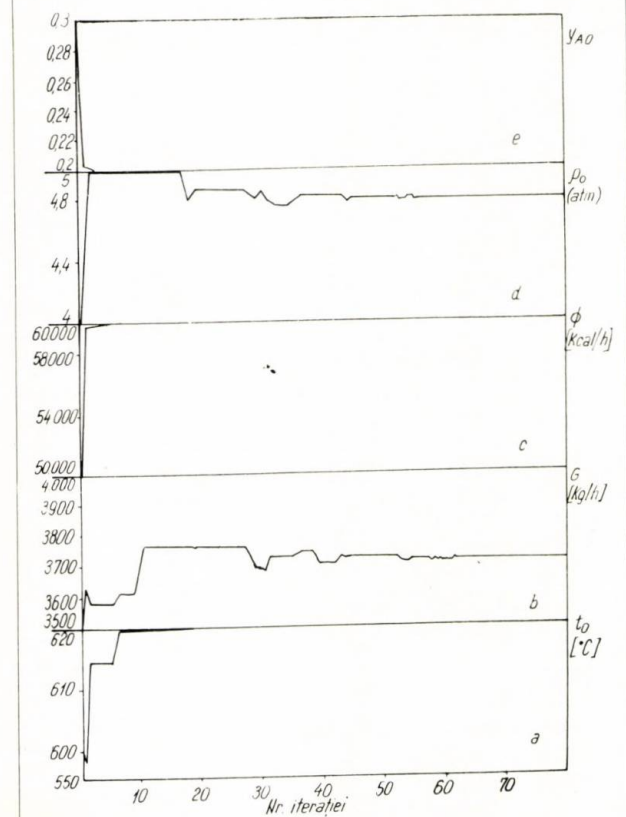


Fig. 3. Convergenţa către optim a variabilelor independente în cursul rezolvării problemei P3.

conversii convenabile, conjugat cu valoarea maximă admisă a fluxului caloric. La valori mai mari ale debitelor, funcţiile obiectiv ar fi scăzut datorită imposibilităţii de creştere a fluxurilor calorice la valori corespunzătoare menţinerii conversiei; similar, la scăderea valorii debitelor de alimentare, deşi ar fi crescut conversiile finale în etilenă şi propilenă, producţiile globale ar fi scăzut.

Presiunile totale la alimentare au valori optime în interiorul domeniului de variaţie admis, în concordanţă cu rezultatele obţinute şi în studiul modelelor analitice [1], creşterea presiunii avînd două consecinţe opuse: o creştere a concentraţiei reactanţilor şi o scădere a temperaturii, datorită efectului endoterm al pirolizei.

Convergenţa către optim a funcţiilor obiectiv $Z_{P1} - Z_{P4}$ (fig. 2 a şi b) este satisfăcătoare, după 20—30 de iteraţii atingîndu-se valori foarte apropiate cu cele corespunzătoare optimului.

În figurile 3a, b, c, d, e se prezintă convergenţa către optim a variabilelor independente în situaţia problemei P3 (valorile reprezintă traiectoria punctului explorator corespunzător valorii maxime a lui Z la un anumit moment). Se observă convergenţa foarte rapidă a variabilelor y_{A_0}, Φ şi t_o care au valori optime situate pe limite.

Pentru problema P3 s-a făcut o verificare a soluţiei optime, efectuînd în hipersuprafaţa de răspuns secţiunile:

$$t_o = t_o^{\star} = t_{o\,\mathrm{MAX}} = 620$$

$$\Phi = \Phi^{\star} = \Phi_{\mathrm{MAX}} = 60\,000$$

$$y_{Ao} = y_{A_o}^{\star} = y_{Ao\,\min} = 0{,}2$$

şi calculînd exhaustiv funcţia Z_{P3} (G, P_0) în 121 de puncte ($\Delta G = 400$, $\Delta P = 0{,}1$). Cu ajutorul unui plotter HEWLLET — PACKARD s-a obţinut figura 4, pe care s-a trasat traiectoria punctului explorator de valoare maximă, cifrele de pe această traiectorie indicînd iteraţia corespunzătoare.

Astfel s-a dedus existenţa unui optim unic care coincide perfect cu rezultatul obţinut cu ajutorul subrutinei de optimizare OSION. Din figura 4 se observă clar şi principala deficienţă a metodei complex, slaba convergenţă în vecinătatea unui optim nerestricţional (optim interior în raport cu variabilele G şi P_o). De fapt, traiectoria de la punctul 18 şi pînă la optim este prezentată simplificat în figura 4, în realitate fiind o spirală. Înlăturarea acestei deficienţe, o traiectorie în spirală pentru cel mai bun punct în zona învecinată optimului, va duce la ascendentul metodei asupra majorităţii tehnicilor de optimizare şi va lărgi deosebit domeniul ei de aplicare.

Evoluţia variabilelor dependente în cursul procesului de optimizare pentru valorile corespunzătoare ale variabilelor independente din figurile 3a, b, c, d, e este prezentată în figurile 5 a, b, c, d. Se observă aspectul de oscilaţii amortizate, datorită variaţiilor tot mai mici ale variabilelor independente, pe parcursul iteraţiilor de optimizare, pînă la atingerea valorii staţionare corespunzătoare optimului.

Întrucît pentru problemele P1 — P4 strategiile sînt apropiate şi valorile variabilelor dependente, aşa cum se observă şi din tabelul 5, sînt foarte puţin diferite de la o problemă la alta, excepţie făcînd presiunea totală la ieşirea din reactor, fapt explicabil prin sensibilitatea mai mare a acestei mărimi la variaţii mici ale debitelor şi presiunilor de intrare.

Obţinerea aceleiaşi strategii pentru problemele P3 şi P3′ este explicabilă prin ponderea redusă a cheltuielilor ($V_{EL} + V_C = 3{,}4 + 44{,}11 = 47{,}51$ \$/h) în raport cu valoarea producţiei ($V_p = Z_{P3} = 3.395{,}55$ \$/h rezultînd $Z_{P3'} = 3.348{,}04$ \$/h). Micşorarea valorii cheltuielilor de producţie ar fi posibilă numai prin micşorarea valorii variabilelor G, P_0 şi Φ, care ar afecta într-o măsură mult mai mare în sens negativ valoarea producţiei.

Datorită formulării funcţiilor obiectiv $Z_{P1} - Z_{P4}$ şi alegerii intervalelor destul de restrînse de variaţie a variabilelor, nu s-a observat o modificare esenţială a distribuţiei produşilor la ieşirea din reactor, respectiv maximizările producţiilor nu se obţin prin îmbunătăţiri ale selectivităţii procesului de piroliză (tabelul 5 şi fig. 5 d).

În cazul problemelor P5 şi P6 se reuşeşte o uşoară modificare favorabilă a distribuţiei finale a produşilor (tabelul 5), însă maximele sînt în special realizate pe seama creşterii conversiei globale.

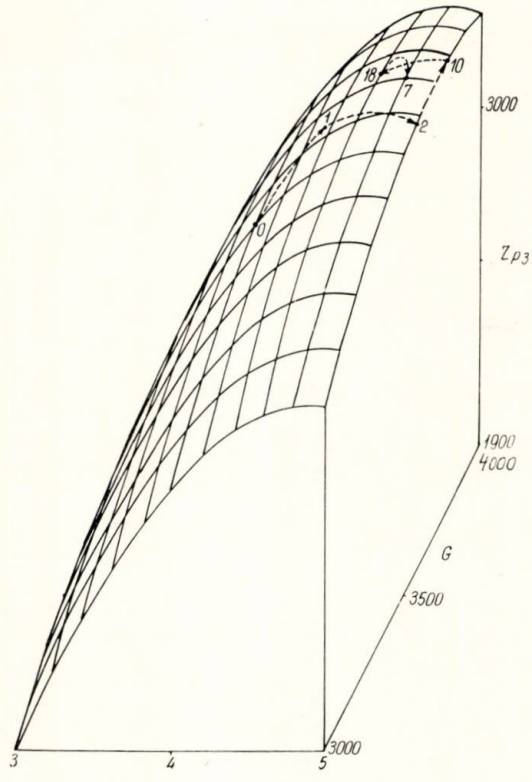


Fig. 4. Traiectoria punctului explorator de valoare maximă pe suprafaţa Z_{P3} (G, P_0).

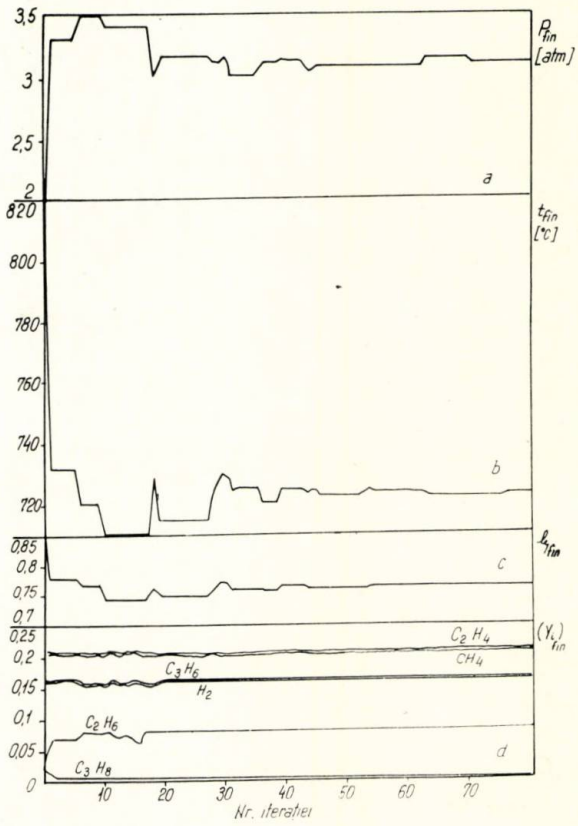


Fig. 5. Variaţiile valorilor variabilelor dependente în cursul rezolvării problemei P3.

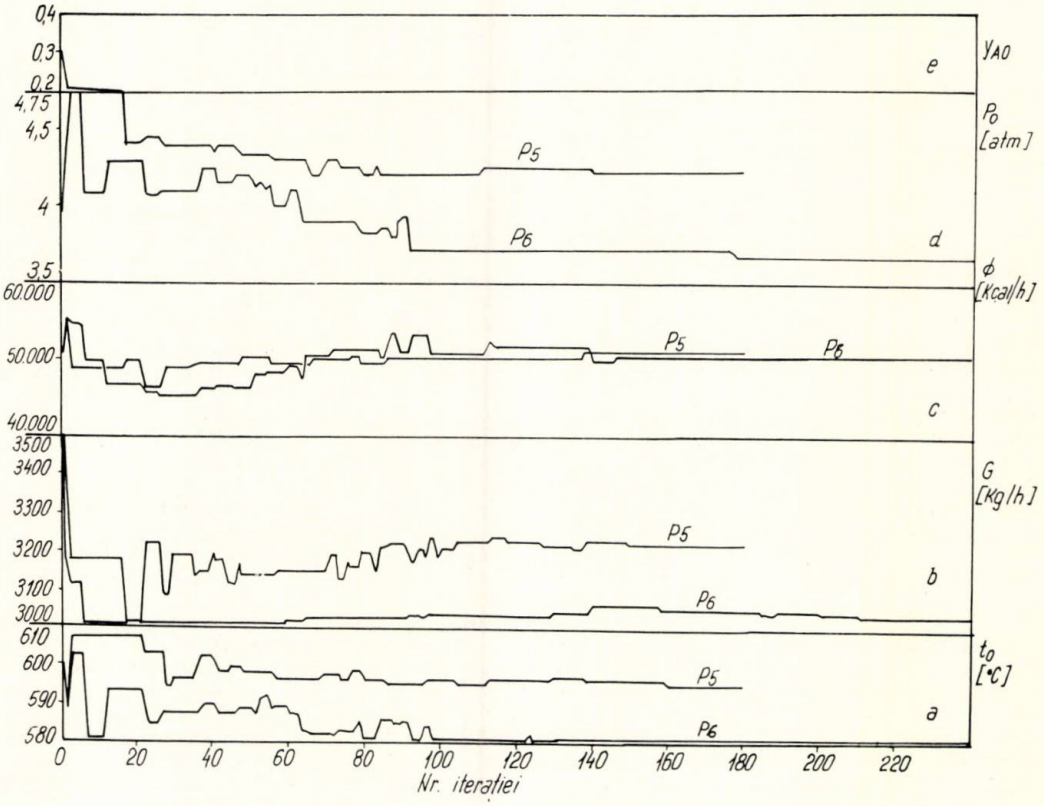


Fig. 6. Convergenţa către optim a variabilelor independente în cursul rezolvării problemelor P5 şi P6.

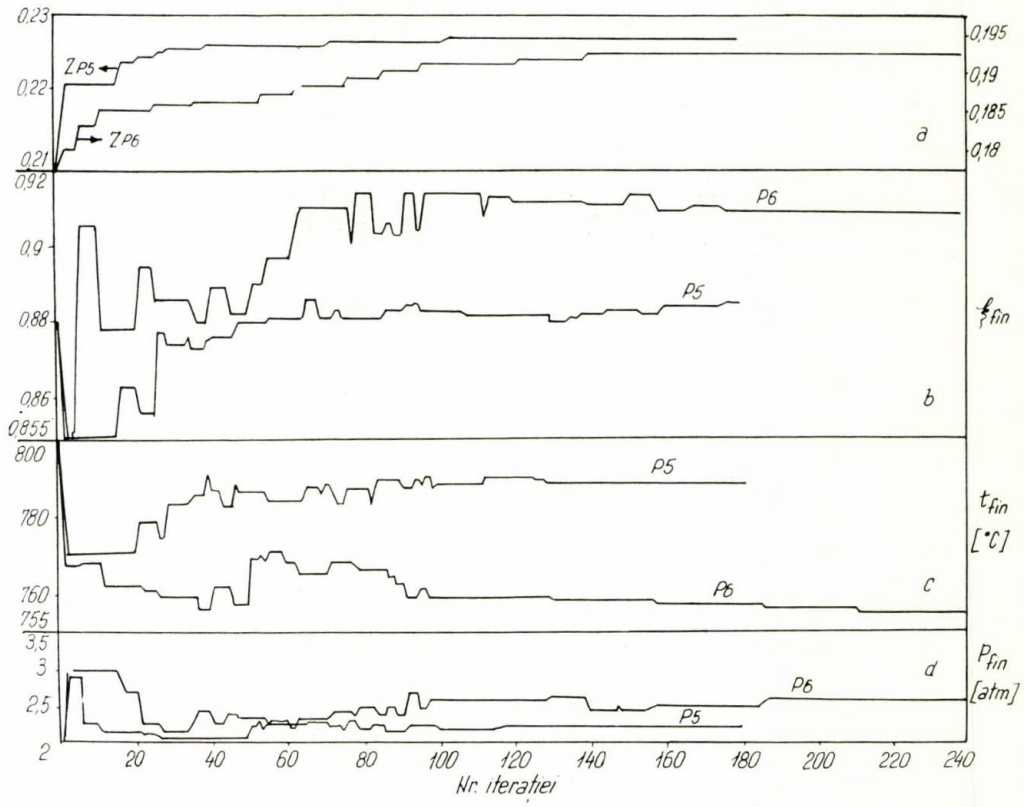


Fig. 7. Convergenţa către optim a funcţiilor obiectiv Z_{P5} şi Z_{P6} (a). Variaţiile valorilor dependente în cursul rezolvării problemelor P5 şi P6 (b,c,d).

Strategiile optime pentru aceste două probleme sînt destul de diferite faţă de cazurile anterioare, iar rezultatele obţinute constituie o foarte bună verificare atît a modelului statistic utilizat, cît şi a metodologiei generale etapizate de optimizare a procesului de piroliză. Astfel, temperaturile de intrare şi fluxurile calorice optime pentru problemele P5 şi P6 nu mai sînt valorile maxime admise; de asemenea debitele şi presiunile la alimentare au valori mai mici, deci, în general, condiţiile sînt mai puţin extreme şi, în consecinţă, mai selective.

De asemenea, există diferenţe apreciabile între strategia optimă a problemei P5 şi a problemei P6, randamentul maxim în propilenă impunînd regimuri mai blînde.

În figurile 6 a, b, c, d, e este prezentată convergenţa variabilelor independente către valorile corespunzătoare optimului funcţiei obiectiv (a căror convergenţă către optim este redată în figurile 7 a), iar în figurile 7 b, c, d oscilaţiile amortizate către optim ale variabilelor dependente corespunzătoare.

Observaţiile rezultate din aceste figuri arată o bună concordanţă cu investigaţiile făcute prin utilizarea modelului determinist [1] şi cu datele cunoscute din literatură asupra exploatării instalaţiilor industriale.

Concluzii

Transformata statistică a unui model determinist poate fi relativ uşor obţinută efectuînd o experimentare simulată pe un calculator electronic. Modelul statistic este optimizat prin metode directe, de exemplu COMPLEX, într-un timp mult redus în comparaţie cu durata necesară optimizării pe principiul maximului a unui model determinist. Regimurile supuse optimizării pot fi variate. Se dispune astfel de o metodă de optimizare cu caracter general, aptă pentru procese descrise de modele complexe şi care să păstreze gradul ridicat de exactitate al metodelor care apelează uzual la modele deterministe.

Notaţii

$a_{0_l}, a_{i_l}, a_{ij_l}, a_{ii_l}$ — coeficienţii polinomului de corelare a variabilei v_l;
C — criteriul de convergenţă în metoda complex;
c_C — costul unitar al energiei termice, \$/kcal;
c_{EL} — costul unitar al energiei electrice, \$/kWh;
dm_i — dispersia medie a variabilei dependente i;
d_t — diametrul ţevii reactorului, m;
E^n — spaţiul euclidian n dimensional;
f_{max} — valoarea maximă a funcţiei obiectiv;
f_{min} — valoarea minimă a funcţiei obiectiv;
f_t — factorul de transformare în kWh în relaţia (21);
G — debitul total de alimentare, kg/h;
h_A — entalpia aburului de alimentare, kcal/kg;
k — numărul total de puncte exploratoare;
L — dimensiunea vectorului variabilelor dependente;
L_t — lungimea totală a serpentinei de reacţie m;
m — numărul total de duble restricţii implicite;
M_i — masa moleculară a componentului i, kg/kmol;
n — numărul total de variabile independente;
P_0 — presiunea totală la intrarea în reactor atm;
P_{fin} — presiunea totală la ieşirea din reactor, atm;
R — dimensiunea vectorului variabilelor independente;
r — număr aleator în domeniul [0,1];
t_0 — temperatura gazelor la intrarea în reactor, °C;

t_{fin} — temperatura gazelor la ieşirea din reactor, °C;

$\bar{u}$ — vectorul variabilelor independente în în formă nenormată;

$u_{o,i}$ — valorile de centru ale variabilelor independente i;

u_i^o — valori translatate ale variabilelor independente i în formă nenormată;

$\bar{v}$ — vectorul variabilelor dependente (în modelul statistic);

v_{A_i} — valoarea variabilei dependente i calculate cu ajutorul modelului analitic;

v_{S_i} — valoarea variabilei dependente i calculată cu ajutorul modelului statistic;

V_C — valoarea totală a cheltuielilor cu energia termică, $/h;

V_{FM} — valoarea totală a cheltuielilor cu forţa de muncă, $/h;

V_{EL} — valoarea totală a cheltuielilor cu energia electrică, $/h

V_M — valoarea totală a cheltuielilor cu materii prime $/h;

V_P — valoarea producţiei de etilenă şi propilenă, $/h;

$\bar{x}$, x_i — vectorul variabilelor independente $i = 1 \ldots n$;

x_{i_o} — coordonatele punctului de pornire;

x_{ij}, x_{ip} — coordonatele punctului j, respectiv p;

$\bar{x}_{min}$, x_{min_i} — vectorul valorilor minime admise variabilelor independente;

$\bar{x}_{MAX}$, x_{MAX_i} — vectorul valorilor maxime admise variabilelor independente;

y_{A_o} — fracţia molară a aburului la intrarea în reactor;

$(y_{C_2}/y_{C_3})_o$ — raportul etan/propan la alimentare;

y_{i_o} — fracţia molară a componentului i la intrarea în reactor;

$(y_i)_{fin}$ — fracţia molară a componentului i la ieşirea din reactor;

Y_i — restricţie implicită pe variabilele independente $\bar{x}$, $i = 1 \ldots m$;

Y_{MAX_i} — valoarea maximă admisă funcţiei Y_i (rel. 28);

Y_{min_i} — valoarea minimă admisă funcţiei Y_i (rel. 28);

$Z_{P_1} - Z_{P6}$ — funcţiile obiectiv ale problemelor P1 — P6, kg/h, $/h, adim.

α — coeficient de proiecţie în metoda complex;

Δ_i — intervalul de variaţie al variabilei independentei i;

Φ — fluxul caloric primit de gazele reactante, kcal/m²h.

ρ_i — densitatea componentului i în condiţii normale, kg/m³;

η_t — randamentul total al transferului termic în reactor prin convecţie şi radiaţie;

η_c — randamentul total al instalaţiei de comprimare a amestecului de propan şi etan alimentat;

ξ_{fin} — conversia globală la ieşirea din reactor.

Indici superiori

n — denotă noua valoare;

v — denotă vechea valoare;

$\star$ — denotă valori corespunzătoare optimului (sau lui f_{MAX}).

Bibliografie

1. Mihail, R. şi Woinaroschy, A., Rev. Chim. **24**, nr. 5, 1973, p. 344.
2. Penescu, C., Ionescu, G., Tertişco, M. şi Crengă, E. Identificarea experimentală a proceselor automatizate, Ed. tehnică, Bucureşti, 1971.
3. * * * Chemical Marketing Reporter, **11**, mart. 1974, p. 4.
4. Umeda, T. şi Ichikawa, A., I.C.E. Process Des. Develop., **10**, nr. 2, 1971, p. 229.
5. Box, M. J., Comp. J., **8**, nr. 1, 1965, p. 42.
6. Spendley, W., Hext, G. R. şi Himsworth, F. R., Technometrics, **4**, 1962, p. 441.
7. Nelder, J. A. şi Mead, R., Comp. J., **7**, 1965, p. 308.
8. Umeda, T., I.E.C. Process Des. Develop., **8**, nr. 3, 1969, p. 308.

ŞTIRI DIN ÎNTREPRINDERI

Cu producţia suplimentară se pot fertiliza 180 mii hectare teren agricol

Chimiştii de pe platforma AZOMUREŞ din Tîrgu Mureş au ridicat în primele 7 luni ale anului la 62 mii tone producţia de azotat de amoniu şi uree dată peste prevederile planului la zi, cantităţi suficiente pentru fertilizarea a circa 180 mii hectare teren agricol. Colectivul Combinatului de la Tîrgu Mureş a pus, de asemenea, suplimentar, la dispoziţia economiei naţionale, în acest timp, 22 mii tone amoniac şi peste 170 mii metri cubi oxigen tehnic şi argon îmbuteliat.

Întreprinderea Stela — 10 ani de existenţă

S-au împlinit 10 ani de la înfiinţarea întreprinderii bucureştene « Stela » unitate chimică cu un profil complex de prelucrare, care realizează un mare număr de grupe de produse — săpunuri de rufe, săpunuri de toaletă etc. În cadrul acestei întreprinderi se află în construcţie o nouă fabrică de chimizare a grăsimilor unde au început să funcţioneze, în primăvara acestui an, cinci instalaţii care permit înnobilarea grăsimilor în produse chimice superioare. Tot aici urmează să se producă noi detergenţi sub formă lichidă, praf sau pastă, precum şi diverse produse pentru întreţinerea curăţeniei în locuinţe.

La Combinatul din Piteşti — 19 mii de articole tehnice din cauciuc

Produsele Combinatului de articole tehnice din cauciuc îşi fac tot mai mult simţită prezenţa pe piaţa internă şi externă. Pînă în prezent numărul de produse realizate în combinat a ajuns la 19 mii. În semestrul I al anului au fost asimilate 300 repere noi. Printre acestea se numără rezervoarele pentru lichide şi gaze din pînză impregnată cu cauciuc şi conteinere pentru produse preambalate. Au fost introduse, totodată, noi tehnologii de fabricaţie.

La I.U.C.-Borzeşti — utilaje de înaltă tehnicitate

La Întreprinderea de utilaj chimic-Borzeşti se realizează utilaje complexe cu un înalt grad de tehnicitate: cuptoare rotative pentru arderea nămolului, schimbătoare de căldură, coloane şi vase de mare capacitate pentru rafinării etc. Aici se produc, în prezent, utilaje necesare noilor obiective de pe platforma petrochimică Borzeşti şi anume, Uzina de cauciuc poliizoprenic şi Uzina de sodă caustică electrolitică. Proiectanţii şi tehnologii acestei uzine, în colaborare cu specialiştii de la Săvineşti, fac pregătiri pentru introducerea în fabricaţie a unor maşini necesare în industria firelor şi fibrelor sintetice.

Două noi tipuri de detergenţi

La Întreprinderea de detergenţi din Timişoara au fost introduse în fabricaţie două noi tipuri de detergenţi: PRETIM şi BIOTIM. Noile produse conţin, comparativ cu cele existente, o enzimă în plus care înlătură din lenjerie şi din alte ţesuturi petele rezistente la spălatul obişnuit. Într-o fază avansată de pregătire se află obţinerea a încă trei detergenţi noi ce urmează a fi livraţi pînă la sfîrşitul anului.

OCTAVIAN IORDACHE
ANA ZAHARIA
LILIANA GEORGESCU

Metodă pentru determinarea compoziției amestecurilor de acizi polifosforici

D.C. 661.634:543.06

A determination method of the polyphosphoric acid composition, by calculating the probabilistic distribution of different therms in mixture is suggested. It is another application of the transport phenomena general mathematical model.

Acidul superfosforic poate fi definit ca un amestec de acid ortofosforic și acizi polifosforici. Denumirea de acizi polifosforici este dată acizilor avînd mai puțină apă de constituție decît acidul ortofosforic; la acidul ortofosforic, raportul molar $H_2O:P_2O_5$ este 3, la acizii polifosforici cu molecula aciclică acest raport este cuprins între 2 și 3, iar pentru compușii ciclici raportul este sub 2.

Interesul pentru cunoașterea caracteristicilor acestui acid și a posibilităților de obținere se explică prin calitățile lui superioare, care sumar pot fi enumerate astfel:

— concentrație mai ridicată în P_2O_5 decît acidul ortofosforic;

— corosivitate mai redusă decît acidul ortofosforic;

— polifosfații formează combinații complexe cu ionii unor metale ca fierul, aluminiul, calciul etc. Aceste combinații sînt ușor solubile în apă și în soluțiile acizilor fosforici, spre deosebire de combinațiile acidului ortofosforic cu elementele respective. Această proprietate are importanță în industria de îngrășăminte, unde prezența polifosfaților asigură menținerea sub formă solubilă, deci asimilabilă, a multor microelemente.

Acidul superfosforic se obține pe căi diferite:

— pornind de la P_2O_5 care se hidratează cu soluții de acid ortofosforic [1];

— prin deshidratarea acidului ortofosforic [2];

— prin extracția cu solvenți organici a acidului ortofosforic din soluții de acid obținute pe cale umedă [3].

Din date experimentale [4] se știe că trecerea de la acid ortofosforic la acizi polifosforici începe la concentrația de 63,4% P_2O_5. La această concentrație începe formarea acidului pirofosforic, apoi la 74% P_2O_5 apare acidul tripolifosforic, iar la 76% P_2O_5 acidul tetrafosforic.

Proprietățile fizice și chimice ale acidului superfosforic depind de contribuția acestor compuși în amestec [5].

Conținutul acidului superfosforic în diverși compuși se poate stabili prin cromatografie pe hîrtie sau în strat subțire [7]. Cromatografic se realizează separarea pe componenți (analiză calitativă), iar pentru determinări cantitative sînt necesare operații de dizolvare a componenților separați și aducerea sub forma unor complecși care se pretează analizei spectrofotometrice [6].

Aceste metode de analiză pentru caracterizarea amestecurilor ce alcătuiesc acidul superfosforic au neajunsul că necesită o durată foarte mare (separarea cromatografică durează ore sau zeci de ore), precum și neajunsul că rezultatele sînt influențate de hidroliza compușilor superiori. Acest proces de hidroliză nu poate fi eliminat total, deoarece solvenții în care polifosfații sînt solubili sînt și agenți de hidroliză importanți.

Ținînd seamă de faptul că la o anumită concentrație în P_2O_5 a acidului superfosforic există la echilibru o anumită distribuție a compușilor de polifosfat, compoziția acidului superfosforic poate fi stabilită prin determinarea în prealabil a gradului mediu de condensare. Acesta, la rîndul său, reprezintă o mărime care depinde de conținutul în P_2O_5 total sau, în mod indirect, de o mărime proporțională cu acesta, ca, de exemplu, densitatea [1,4] sau viscozitatea [1], mărimi fizice care se pot măsura ușor.

Pentru a descrie distribuția diverșilor compuși în amestec față de gradul mediu de condensare, în cele ce urmează s-a alcătuit un model matematic.

Model matematic

Se studiază fenomenul de policondensare a acidului fosforic cu ajutorul modelului matematic general al fenomenelor de transfer [8]. Fenomenele de transfer au fost definite în lucrarea citată drept schimbări ale mărimilor ce caracterizează un sistem fizic. În această lucrare se caracterizează policondensarea prin transferul probabilității $u\,(x,t)$ ca gradul de policondensare să fie mai mic decît x la momentul t. Policondensarea este un fenomen discontinuu, deoarece gradul de policondensare variază în salturi. De aceea, din modelul matematic general descris

în lucrarea [8] vor fi consideraţi doar termenii nediferenţiali:

$$\frac{\partial u(x,\ t)}{\partial t} = -\ d_1 u(x,\ t) + \int d_1 u(t,\ y) Pd \qquad (1)$$

În relaţia (1) mărimea d_1 caracterizează intensitatea de apariţie a discontinuităţilor în evoluţia mărimii $u(t,\ x)$. Ea este analogă constantei vitezei de reacţie din modelele deterministe, dar depinde în cazul cel mai general de gradul de policondensare x şi de timpul t. P_d este distribuţia mărimilor discontinuităţilor din transferul lui $u\ (t,\ x)$, adică distribuţia gradelor de condensare ale polifosfacizilor implicaţi în fenomenul de policondensare.

În conformitate cu relaţia (1), cantitatea de polifosfacid cu gradul de policondensare mai mică decît x variază în timp astfel:

— scade, deoarece polifosfacidul este implicat proporţional cu d_1 în noi policondensări. Această scădere este proporţională cu cantitatea deja existentă, deci şi cu $u\,(t,\ x)$;

— creşte, deoarece prin aceste policondensări pot rezulta polifosfacizi care au gradul de policondensare inferior lui x. Aceasta se întîmplă cînd suma dintre gradul de policondensare y [1] şi gradul de policondensare al acidului adiţionat, a cărui distribuţie este dată de P_d, este inferioară lui x.

În această lucrare se face ipoteza că d_1 este o constantă. Această ipoteză este adevărată dacă moleculele de polifosfocid cu diverse grade de policondensare au reactivităţi egale. Ipoteza este congruentă cu controlul energetic al reacţiei. În cazul unui control cinetic, d_1 ar trebui să depindă de x. Ipoteza este concordantă cu datele termochimice din [4].

În cele ce urmează va fi rezolvată ecuaţia (1) cu metoda funcţiilor caracteristice [9].

Fie funcţiile caracteristice:

$$\Psi\,(\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\theta x}\, P_d\,(x) \qquad (2)$$

$$\Phi\,(\theta,\ t) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\theta y}\, d_y\, u(y,\ t) \qquad (3)$$

Din (1) rezultă:

$$\frac{\partial}{\partial t}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\theta x}\, d_x\, u(x,\ t) = -\ d_1\Phi +$$

$$+\ d_1 \int_{-\infty}^{+\infty} P_d\,(x - y) \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\theta x}\, d_y\, u(t,\ y) = -\ d_1\Phi +$$

$$+\ d_1 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\theta\,(x\ -\ y)}\, P_d\,(x - y) \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\theta y}\, d_y\, u\,(t,\ y) =$$

$$= -\ d_1\Phi + d_1\Psi\Phi \qquad (4)$$

Ecuaţia (4) se scrie:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = -\ d_1\,(1 - \Psi)\,\Phi \qquad (5)$$

Soluţia este:

$$\Phi\,(\theta,\ t) = Ce^{-d_1 t\,[1\ -\ \Psi(\theta)]} \qquad (6)$$

unde

$$C = \Phi\,(\theta,\ 0) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\theta x}\, d_x\, u\,(x,\ 0) = 1 \qquad (7)$$

Aşa dar:

$$\Phi\,(\theta,\ t) = e^{-\lambda t\,[1\ -\ \Psi\ (\theta)]} = e^{-\lambda t} \sum_{0}^{\infty} \frac{(\lambda t)^n}{n!}\, [\Psi\,(\theta)]^n \qquad (8)$$

Pentru a obţine ecuaţia (8) a fost folosită dezvoltarea în serie de puteri ale exponenţialei.

Se defineşte $P_d^n\,(x)$, astfel:

$$P_d^0\,(x) = 1$$

$$P_d^n\,(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} P_d^{n-1}\,(x - y)\, dP_d\,(y) \qquad (9)$$

adică $P_d^n\,(x)$ este n — convoluţia distribuţiei probabilistice P_d cu ea însăşi.

Atunci, ţinînd cont de (2) şi de proprietăţile convoluţiei, rezultă:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\theta x}\, P_d^{(n)}\,(x) = [\Psi\,(\theta)]^n \qquad (10)$$

Deci:

$$u\,(x,\ t) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\lambda t}\, \frac{(\lambda t)}{n!}\, P_d^n\,(x) \qquad (11)$$

Relaţia (11) constituie rezultatul integrării modelului (1). Ea este o distribuţie de tip Poisson modificată. În conformitate cu (11), policondensarea se desfăşoară după o lege de evenimente rare, cu probabilitate constantă de producere a unei reacţii indiferent de gradul de policondensare sau de timp, dar cu gradul de policondensare dependent de distribuţia P_d a termenilor adiţionabili.

În cazul în care creşterea gradului de policondensare se face doar prin reacţie cu acidul ortofosoric (creştere prin unităţi monomere), distribuţia (11) devine Poisson. Această ipoteză este valabilă la grade mici de policondensare. Ea va fi comparată în continuare cu rezultatele experimentale.

Valoarea medie a unei mărimi aleatoare distribuite Poisson este λt [9]. Se ţine seama de faptul că policondensarea nu porneşte de la valoarea 0 a gradului de policondensare, ci de la valoarea 1 (ortofosfat). În acest caz, dacă se notează cu m valoarea medie a gradului de policondensare, relaţia de calcul al funcţiei molare de m — polifosficid este dată după [11] de relaţia:

$$X_n\,(t) = e^{-(m\ -\ 1)}\, \frac{(m - 1)^n}{n!} \qquad (12)$$

Pentru a se obţine relaţia (12) s-a luat $P_d = 1$ (creştere doar prin unităţi monomere), $1 + \lambda t = m$ (gradul iniţial de policondensare este 1) şi s-a renunţat la însumare, deoarece nu funcţia de repartiţie, ci densitatea ei este interpretabilă drept fracţia molară a polifosfacidului.

Tabelul 1

Grad mediu de policondensare	$m = 1$		$m = 1{,}5$		$m = 2$		$m = 2{,}5$		$m = 3$	
Relaţia de calcul	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.
ortofosfat $X_1 = e^{-(m-1)}$	1	1	0,606	0,6	0,365	0,36	0,222	0,2	0,133	0,135
pirofosfat $X_2 = e^{-(m-1)}(m-1)$	0	0	0,315	0,31	0,365	0,39	0,332	0,335	0,268	0,3
tripolifosfat $X_3 = e^{-(m-1)}\frac{(m-1)^2}{2}$	0	0	0,076	0,08	0,182	0,165	0,25	0,185	0,267	0,2
tetrapolifosfat $X_4 = e^{-(m-1)}\frac{(m-1)^3}{6}$	0	0	0	0	0,061	0,065	0,125	0,1	0,17	0,1
pentapolifosfat $X_5 = e^{-(m-1)}\frac{(m-1)^4}{24}$	0	0	0,0015	0	0,0152	0,015	0,058	0,045	0,073	0,045

Concluzii

Se obţine o bună concordanţă între teorie şi experienţă [4], mai ales la grade mici de condensare (tabelul 1). La grade mari, modelul propus este mai puţin adecvat, deoarece în calculele făcute cu relaţia (12) nu se ţine cont de apariţia unor termeni ciclici sau neliniari. De asemenea, pe măsură ce gradul mediu de policondensare, creşte, devine probabilă condensarea termenilor superiori între ei. Această posibilitate este considerată de relaţia (11) prin distribuţia P_d. Distribuţia P_d poate ţine cont de operarea reactorului de acid superfosforic, deoarece, impunînd prin adaosuri exterioare o anumită distribuţie de termeni adiţionabili prin condensare P_d, se poate ajunge la distribuţii finale X_n prescrise.

Este demn de remarcat faptul că modelul propus nu necesită pentru calcul valorile constantelor cinetice de reacţie, ci doar valoarea medie a gradului de policondensare.

Fiind un model statistic, faţă de modelele deterministe el are şi avantajul că permite calculul unor estimatori statistici utili pentru cunoaşterea structurii produsului obţinut (de exemplu dispersia gradului mediu de policondensare).

Bibliografie

1. Striplin, M. M. Jr., Knihht, Mc., Megar, D., Food Chem, **4**, 1958, p. 14.
2. Scegrov, L. N., Pecikovski, V. V., Escenko, L. S., Zhur. priklad. Khim., **5**, 1970, p. 990.
3. Moldovan, I., Man, M., Rev. Chim. nr. 8, 1963, p. 437.
4. Mihailin, A. D., Kleniţki, A. I., Smirnova, E. P., Ogneva, V. K., Khimia i tekhnologia kondensirovanyh fosfatov Alma-Ata, Nauka, 1970, p. 109.
5. Frazier, A. W., J. Aric. Food Chem. **20**, 1, 1972, p. 138.
6. Editha, K., Analyty., Chem. **28**, nr. 7, 1956, p. 34.
7. Aurenge, J., Degeorges, M. Normand, J., Bull. Soc. Chim. France, nr. 3, 1964, p. 508.
8. Iordache, O., Rev. Chim. **25**, nr. 6, 1974, p. 504.
9. Bharucha—Reid, A. T., Elements of the theory of Markov processes and their applications, Mc. Graw Hill, New York, 1960.

* * *

brevet

PROCEDEU DE OBŢINERE A ACIDULUI FUMARIC DIN ACID MALEIC

BREVET R.S.R. Nr. 58052

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a acidului fumaric prin izomerizarea acidului maleic în prezenţa unui catalizator. Pentru evitarea corodării instalaţiei, procedeul utilizează drept catalizator de etil-n-butiltiouree într-o concentraţie cuprinsă între 0,3 şi 10% gr, faţă de acidul maleic, în prezenţa sau absenţa etilenglicolului.

Pentru obţinerea cristalelor de acid fumaric ci dimensiuni mărite, proprietăţile superficiale ale soluţiei de acid maleic se modifică prin introducerea etilenglicolului în concentraţie de 0,1—10% (V) faţă de volumul total al soluţiei de acid maleic.

Avantajele procedeului, conform invenţiei, sînt:

— utilizează un catalizator nou, activ la temperaturi joase (20—50°C), care posedă în plus proprietăţi de agent anticorosiv;

— utilizează un catalizator lichid, uşor dozabil şi cu activitate catalitică ridicată;

— permite conducerea continuă a procesului;

— modificarea proprietăţilor superficiale ale mediului de reacţie duce la obţinerea unor cristale de acid fumaric cu dimensiuni mari, care uşurează separarea produsului, precum şi spălarea lui şi micşorează pierderile în faza de separare şi purificare.

Dosar nr. 73722 — Int. Cl: C07 c57/14
Data înregistrării: 03.02.1970 — Cl: 12 0, 11
Data publicării: 08.11.1974 — C. Z. U: 547

AUTORI:
Dr. ing. Grigore Pop
Chim. Aurora Gabriela Tudor
Ing. Mihaela Săvinescu

TITULAR:
Combinatul petrochimic Brazi

RADU RUSSU
CIREȘICA BOHÎLȚEA

Granularea sitelor moleculare de tip X cu amestecuri de argile. IV

D.C. 661.183.6

The present paper continues the study of the granulation possibilities of molecular sieves with different binders of inorganic nature. To generalize the conclusions of the granulation studies concerning the A-type molecular sieve to the granulation of the X-type one is only possible within certain limits. Some other possibilities (the use of hydrated alumina mixed with clays) and compositions with binding character have therefore been studied. Besides water, diluted solutions of azotic acid have been used as "swelling" fluid. The composition of the binder which gave the most satisfactory results is pointed out and discussed.

Pentru prepararea sitelor moleculare de tip X se utilizează mai multe metode, care din punctul de vedere al operației de granulare se pot clasifica în două tipuri: metode care duc la obținerea sitei moleculare pulverulente, care se aglomerează apoi în granule cu lianți, și metode care transformă materiile prime în granule, care apoi se modifică chimic și cristalin spre structura de sită moleculară. A doua categorie de metode se bazează, în general, pe materii prime de tip argilă și caracteristicile sitelor moleculare astfel obținute sînt inferioare celor obținute cu ajutorul primei metode (capacitate de adsorbție, selectivitate, stabilitate). Uneori, se preferă totuși aceste granule prefabricate, datorită prețului de cost scăzut și unei rezistențe mecanice superioare.

Partea experimentală

În lucrare se va trata despre metoda de granulare a pulberii cristaline de sită moleculară de tip XNa cu amestecuri de argile, utilizînd ca agent de umflare a acestora fie apă, fie soluții de acid azotic. Rezultatele experimentale prezentate sînt o continuare și o extindere a celor menționate în notele anterioare [1, 2, 3] referitoare la granularea sitelor moleculare de tip A cu amestecuri de argile și alumină.

Caracteristicile sitei moleculare și ale argilelor utilizate sînt prezentate în tabelul 1.

În figura 1 se prezintă dependența capacității de adsorbție a probelor de sită moleculară pulverulentă, granulată cu bentonită de Tufări, de cantitatea de liant utilizată. Se constată că odată cu creșterea cantității de liant scade proporțional capacitatea de adsorbție. Astfel liantul nu contribuie cu nimic la adsorbție, în cazul cînd aceasta se face cu benzen, ci, dimpotrivă, capacitatea de adsorbție este mai mică decît a unei cantități de 90% sită + 10% liant, de exemplu.

În figura 2 se prezintă variația rezistenței mecanice a aceleiași granule. Cu cît cantitatea de bentonită este mai mare, cu atît rezistența mecanică de zdrobire atinge valori mai mari, evoluînd proporțional. În ambele cazuri (fig. 1 și 2) nu există puncte experimentale la o concentrație de bentonită mai mică de 10%, întrucît astfel de amestecuri nu se pot forma

Tabelul 1

Nr. crt.	Caracteristica	Sita moleculară	Caolină de Aghireș	Bentonită de Tufări	Bentonită de V. Chioarului
1.	Compoziția chimică	2,45 SiO_2, Al_2O_3, 0,94 Na_2O, 6,4 H_2O } moli	SiO_2 51,5; Al_2O_3 33,5; Fe_2O_3 0,9 %gr; TiO_2 0,45; H_2O 14,65	SiO_2 52,0; (CaO + MgO) 7,0 %gr; (K_2O + Na_2O) 3,0	—
2.	Structura cristalină		caolinit 80%	montmorilonit	montmorilonit
3.	Capacitatea de:				
	— adsorbție benzen	27,2 g/100 g	—	—	—
	— umflare	—	—	300—350%	95—100%
4.	Dimensiune particule	0,4—1,3 μ	rest pe sită 0,06—0,1—0,25%	—	rest pe sită 0,06—0,25%
5.	Umiditate	~20%	~ 15%	~30%	~5%

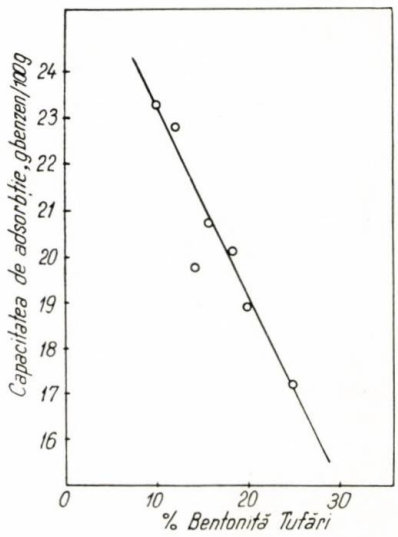


Fig. 1. Dependența capacității de adsorbție a granulelor de sită moleculară X, de conținutul de bentonită de Tufări.

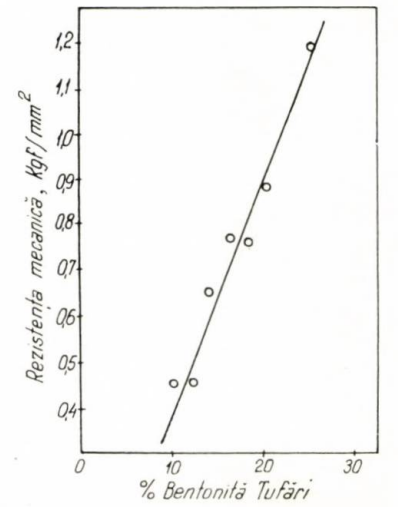


Fig. 2. Dependența rezistenței mecanice a granulelor de sită moleculară X de conținutul de bentonită de Tufări.

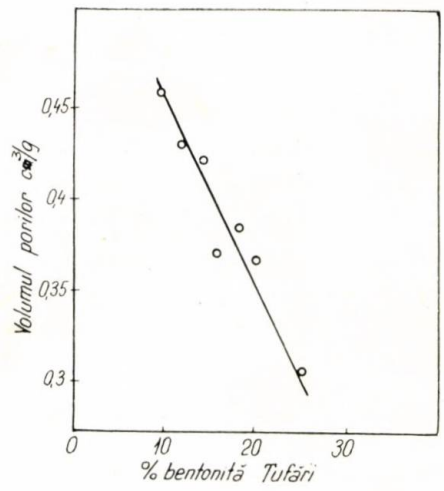


Fig. 3. Dependența volumului porilor, în domeniul 300—20.000 Å, de cantitatea de bentonită de Tufări

prin extrudere, datorită lipsei de plasticitate a turtei. Dacă se adaugă o cantitate de apă mai mare în scopul măririi fluidității, pasta devine tixotropă, fenomen caracteristic cristalelor de sită moleculară umede.

Din figura 3 rezultă că și volumul porilor a căror rază este cuprinsă între 300 și 70 000 Å scade proporțional cu creșterea cantității de liant, după o alură similară scăderii capacității de adsorbție.

Luîndu-se în considerare în ansamblu cele trei figuri prezentate, pentru alegerea unui anumit conținut de liant trebuie făcut un compromis: cu cît crește cantitatea de bentonită de Tufări, cu atît scad capacitatea de adsorbție și volumul porilor (legat direct de capacitatea dinamică de adsorbție), dar crește rezistența mecanică. După caracteristica care se consideră cea mai importantă, se alege una sau alta dintre rețelele de granulare studiate.

În figurile 4 și 5 se prezintă dependența capacității de adsorbție și a volumului porilor ale probelor de sită moleculară granulate cu bentonită de Valea Chioarului.

Rezistența mecanică a granulelor astfel preparate este extrem de mică și nu s-a mai prezentat. În ceea ce privește celelalte două caracteristici, volumul porilor are aceleași valori ca și în cazul granulării cu bentonită de Tufări, dar capacitatea de adsorbție este mai mică.

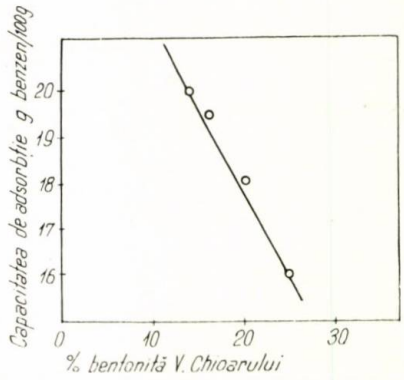


Fig. 4. Dependența capacității de adsorbție a sitei moleculare X granulată, de cantitatea de bentonită de Valea Chioarului.

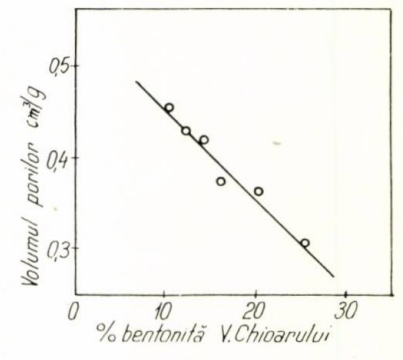


Fig. 5. Dependența volumului porilor, în domeniul razelor 300—70000 Å, de cantitatea de bentonită de V. Chioarului.

Pentru ameliorarea caracteristicilor granulelor în general și în special a rezistenței mecanice, s-a studiat și granularea cu amestecuri de argile, în speță caolină și bentonită.

În figura 6 se prezintă variația capacității de adsorbție a unor granule liate cu amestec de bentonită de Tufări și caolină de Aghireș (în diferite proporții), în funcție de cantitatea de liant. Adaosul de caolină la liant nu favorizează capacitatea de adsorbție, cea mai mare valoare înregistrîndu-se la 11% caolină și 89% bentonită. Creșterea cantității de caolină duce la scăderea capacității de adsorbție la valori neinteresante.

Rezistența mecanică a acestor probe, în cele mai favorabile cazuri nu depășește 0,8 kg/cm² (proba cu 20% liant în care 10% caolină). În aceste condiții, însă, capacitatea de adsorbție este mai scăzută decît în cazul utilizării altor lianți (fig. 6). Nici volumul porilor nu depășește valori de 0,4 cm³/g. În acest fel, granularea sitei moleculare de tip X cu amestecuri de bentonită de Tufări și caolină de Aghireș, amestecuri ce au dat rezultate foarte bune la granularea sitei moleculare de tip A, duce la granule cu caracteristici inferioare granulelor obținute cu bentonită de Tufări fără caolină.

În afară de amestecurile de granulare studiate, s-au mai încercat cele două tipuri de argile după un tratament preliminar cu acid azotic, făcut în scopul măririi plasticității acestora. Astfel, bentonita (de Tufări) sau caolina după un tratament de 0,5 ore cu acid azotic 10% s-au amestecat în proporții variabile cu sita moleculară, după care pasta s-a format prin extrudere. Rezultatele experimentale sînt prezentate în figurile 7, 8, și 9 de unde se remarcă performanțele slabe ale granulelor formate cu argile și acid azotic. Astfel, capacitatea de adsorbție are valori sub 18 g benzen/100 g, sită, chiar la probele cu 10% liant, rezistența mecanică, sub 0,3 kg/mm², la adaos de liant în cantități acceptabile (25%). Volumul porilor acestor probe este caracteristica care se apropie cel mai mult de caracteristica similară a granulelor obținute cu alți lianți, deși și el este mai mic. În acest fel, granularea cu argile peptizate cu acid azotic nu constituie o soluție care să prezinte avantaje din punctele de vedere exprimate.

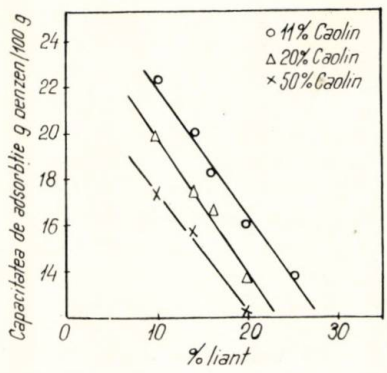


Fig. 6. Dependența capacității de adsorbție a granulelor liate cu amestec caolină — bentonită de Tufări, de cantitatea de liant

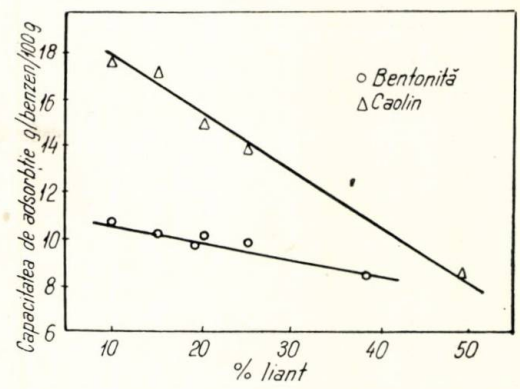


Fig. 7. Dependența capacității de adsorbție a granulelor de sită moleculară, de conținutul de liant cu acid azotic.

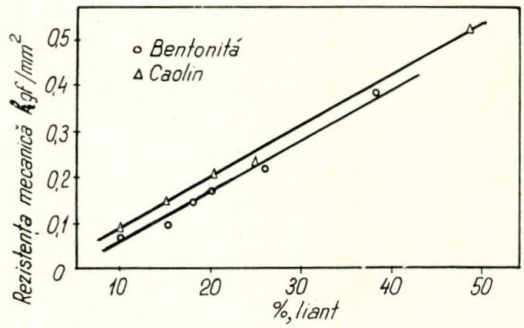


Fig. 8. Dependența rezistenței mecanice a granulelor de sită moleculară de tip X, de conținutul de liant cu acid azotic.

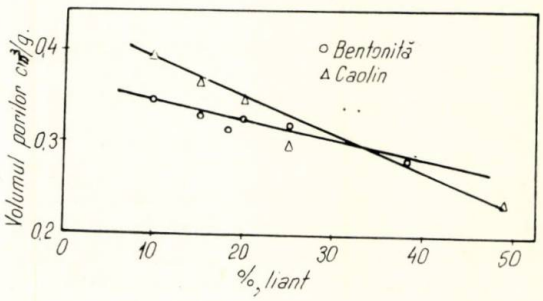


Fig. 9. Dependența volumului porilor, a granulelor de sită moleculară de tip X de conținutul de liant cu acid azotic.

Interpretarea rezultatelor

Rezultatele experimentale arată că concluziile studiului granulării sitelor moleculare de tip A cu argile nu pot fi generalizate și la granularea sitei moleculare de tip NaX.

În aparență, turtele obținute la separarea prin filtrare a acestor tipuri cristaline de soluțiile în care s-au format se prezintă la fel: sînt tixotrope, conțin aceeași cantitate de apă, au dimensiunile cristalelor cuprinse în aceeași gamă.

În fond, însă ele se deosebesc foarte mult. Forma cristalelor sitelor moleculare de tip A este cubică, sau cubică cu muchiile teșite (cuburi ce se apropie de sfere), cristalele fiind bine formate și menținîndu-se individuale după cristalizare. În cazul sitei moleculare de tip NaX, cristalele au forma unor bipiramide cu

baza pătratică, uneori cu vîrful teşit. Dar acestea, rareori se formează individual, de cele mai multe ori ele se găsesc în macle complexe, din care nu se pot individualiza decît vîrfuri sau uneori muchii de bipiramide. Este astfel de înţeles de ce, în amestecuri cu argile, cristalele cubice se pot granula într-un fel, iar corpurile neregulate constituite din aglomerate de cristale de site X în alt fel. Distribuţia liantului plastic printre cristalele cubice, care la presiune se „împachetează" compact, duce la granule cu rezistenţă mecanică şi capacitate de adsorbţie mai mare.

„Împachetarea" maclelor cristaline ale sitei moleculare NaX se face foarte diferit, mai dificil, şi „lipirea" acestor macle nu se poate realiza decît cu argile foarte plastice. Din notele anterioare se cunoaşte, însă, faptul că, în acest caz, acestea obturează feţe sau sectoare de macle, făcînd adsorbţia în interiorul sitei moleculare foarte dificilă. În acest fel, probele granulate, sau au capacitate de adsorbţie acceptabilă (egală sau apropiată de diferenţa obţinută prin adăugarea liantului considerat inert) şi o rezistenţă mecanică la limită, sau au o rezistenţă mecanică îmbunătăţită, dar însoţită de scăderea capacităţii de adsorbţie la valori inutilizabile sau neinteresante.

Este interesant de remarcat faptul că granulele obţinute atît cu bentonită de Tufări, cît şi cu cele de Valea Chioarului au cam acelaşi volum al porilor, în intervalul de concentraţii ale liantului studiat. La cantităţi mici de liant (10%), acesta este de circa 0,45 cm^3/g, ajungînd ca la cantităţi mai mari de liant (25%) să coboare la $\sim$ 0,3 cm^3/g. Extrapolînd în mod arbitrar linia dreaptă din figurile 3 şi 5, se ajunge ca la un conţinut de circa 60% liant volumul porilor să fie nul. Cum acest lucru nu este posibil, probabil că variaţia volumului porilor în funcţie de conţinutul de liant se face după o linie a cărei curbură nu este evidentă în domeniul 10—25% liant (fig. 3 şi 5).

Avîndu-se în vedere celelalte două caracteristici urmărite, şi anume capacitatea de adsorbţie şi rezistenţa mecanică, care sînt condiţionate de calitatea bentonitei, se poate da explicaţia că volumul porilor, în domeniul cantităţilor mici de liant, se datoreşte în mai mare măsură spaţiilor intercristaline (mai exact între macle) şi în mai mică măsură spaţiilor formate între straturile de liant şi cristale. Pe măsură ce cantitatea de liant creşte, spaţiile intercristaline sînt umplute, şi volumul de pori scade liniar. Probabil, că la peste 30% liant, prezenţa liantului se face simţită în mărimea volumului porilor, astfel încît pe la circa 50% volumul porilor să fie în mare parte condiţionat de structura liantului şi în mai mică măsură de aranjarea maclelor cristaline de sită moleculară.

În sensul celor specificate, trebuie înţeleasă şi comportarea granulelor de site moleculare obţinute prin extrudere cu amestec de bentonită de Tufări şi caolină. Adică, în cazul altor site moleculare, adaosul de caolină la liant are rolul de a îmbunătăţi rezistenţa mecanică.

În cazul sitei moleculare NaX, această comportare nu se regăseşte. Adaosul de caolină în bentonită de Tufări înrăutăţeşte şi caracteristicile de adsorbţie ale granulelor astfel obţinute, datorită obturării suprafeţelor maclelor cristaline şi micşorării prin aceasta atît a volumului porilor, cît şi a posibilităţilor de acces a moleculelor de adsorbat. Acest lucru este foarte bine ilustrat în figura 6, unde se remarcă o scădere de circa 20% a capacităţii de adsorbţie pentru o creştere de 10% a cantităţii de caolină în liant.

În ceea ce priveşte posibilităţile de utilizare a acidului azotic în sensul îmbunătăţirii proprietăţilor plastice ale argilelor, rezultatele experimentale au arătat că nici una dintre cele trei caracteristici urmărite nu se situează la valori egale cu cele realizate prin liere cu bentonită de Tufări şi apă. Se cunoaşte faptul că peptizarea cu acid azotic este în mod curent utilizată pentru a facilita formarea catalizatorilor pe bază de alumină. Mecanismul de liere în acest caz este următorul: acidul azotic atacă muchiile şi feţele cristalitelor de alumină, transformîndu-le parţial în azotat de aluminiu şi în alte combinaţii intermediare. După extrudere, în timpul calcinării, azotatul se descompune, alumina formată jucînd rolul de liant. Bineînţeles, în acest caz structura poroasă a aluminei iniţiale se modifică corespunzător cu cantitatea şi concentraţia de acid azotic adăugată. Pe baza acestor premise, s-a încercat atacul superficial al aluminosilicaţilor utilizaţi ca lianţi (bentonită şi caolină), considerînd că la calcinarea ce urmează extruderii alumina formată va consolida structura granulelor.

Această premisă nu s-a verificat decît parţial, adică s-au putut obţine granule prin această metodă, dar prezenţa acidului azotic, eventual nereacţionat, în contact cu cristalele de sită moleculară, le-a afectat (reacţionînd cu ionii de sodiu din structura acestora) stabilitatea, astfel încît după calcinare capacitatea de adsorbţie a scăzut mult faţă de valoarea iniţială, mai ales în cazul utilizării bentonitei.

Evoluţia volumului porilor cu cantitatea de liant arată că transformările ce se produc în structura acestuia fac ca împachetarea maclelor cristaline să nu fie influenţată de obturarea de liant aşa cum s-ar produce la granularea cu bentonită şi apă. Astfel, în acest caz, evoluţia volumului porilor de la 10 la 100% liant este liniară şi nu se mai anulează (ipotetic) la 50—60% liant. Această constatare este foarte interesantă şi cu utilitate practică, pentru cazul cînd se vor obţine cristale de sită moleculară NaX individuale. În această situaţie, şi rezistenţa mecanică, care în cazul studiului de faţă este insuficientă, va fi simţitor ameliorată. Rămîne de elucidat modul cum trebuie făcut tratamentul termic, astfel încît să nu fie afectată structura cristalină.

În concluzie, se poate afirma că s-au studiat condiţii variate de granulare a sitei moleculare de tip NaX de producţie curentă şi s-a elaborat o reţetă care să permită granularea acesteia cu rezultate bune. În continuare se va avea în vedere posibilitatea de a se obţine sita moleculară cu alte dimensiuni şi aspect cristalin pentru a se studia şi alte posibilităţi de granulare.

Bibliografie

1. Russu, R. şi Filotti, Tr., Rev. Chim. **19**, nr. 3, 1968, p. 157.
2. Russu, R. şi Gheorghe, Gh., Rev. Chim., **22**, nr. 6, 1971, p. 351.
3. Russu, R. şi Gheorghe, Gh., Rev. Chim. 25, nr. 5, 1974, p. 376
4. Minacev, K. M., Adv. Chem, Seria 121, 1973, p. 451
5. Mashimoto, N., I&EC-Fundamentals, 12, nr. 3, 1974, p. 353
6. Gotzve, S., Fvertig, H., Brevet German nr. 94355, 1974.
7. Alexandrova, I. L., Him. tehn. topliv i masel, 18, nr. 4, 1973, p. 6

SABIN SÎRBU
CONSTANTIN BOCĂNECI

Rolul reacției pozitive la regulatoarele discontinue utilizate la încălzirea aparatelor tehnologice

D.C. 66.046

The paper contains an analysis of the utilization of different values of the positive reaction in a discontinuous regulator, so as to meet the main requirement of chemical processes, namely a temperature regulation with smallest possible errors, a little superregulation and reduced transitory time.

Într-o lucrare anterioară [1] s-au tratat detaliat metoda îmbunătățirii calității unui regulator discontinuu și posibilitatea realizării unui astfel de regulator pentru obținerea de rezultate bune la încălzirea aparatelor tehnologice.

În această lucrare, obiectivul principal îl formează analiza utilizării diferitelor valori ale reacției pozitive într-un regulator discontinuu, astfel încît să se realizeze dezideratul principal cerut de procesele chimice, și anume o reglare a temperaturii cu erori cît mai mici, o suprareglare mică și timp tranzitoriu redus.

Aspectul teoretic al problemei

Din cele relatate și tratate pe larg în literatura de specialitate [1—15], rezultă că un avantaj al regulatoarelor discontinue constă în puterea lor de adaptare la diferite sarcini. În practică se întîlnesc două cazuri diferite, la care regulatorul acționează în mod similar, și anume: fie că se lucrează pe aceeași sarcină dar cu niveluri de temperatură diferite, fie cu sarcină variabilă și cu menținerea nivelului prescris la început. În ambele cazuri, regulatorul de temperatură bipozițional se adaptează la realitatea imediată prin schimbarea raportului de testare Tc/T, unde Tc este timpul de conectare, iar T — durata unui ciclu complet (conectare + deconectare).

Puterea medie introdusă în elementul automatizat de către regulator se va schimba continuu, și în toate cazurile se va obține eliminarea erorii pînă la gradul de precizie dat de calitatea regulatorului respectiv. Se știe că un regulator bipozițional clasic admite o eroare staționară, similară cu regulatorul proporțional continuu, în funcție de sarcină, și că prin adăugarea unor reacții corespunzătoare se ajunge la eliminarea oricăror erori de reglare [1—4].

În figura 1 se prezintă cazul unui regulator bipozițional care funcționează în trei situații deosebite, la o sarcină mare, medie și mică, pentru aceeași mărime prescrisă X_p și pentru aceleași caracteristici ale elementului automatizat, timpul mort Tm și constanta de timp T_S. Dacă mărimea de execuție Y rămîne constantă, mărimea de ieșire X, adică temperatura, ar ajunge la valori diferite, funcționînd fără regulator, adică X_{max} pentru o sarcină mică ar fi mult mai sus, ceea ce ar corespunde cazului în care am avea o rezervă de putere mare în elementul automatizat. Pentru cazul în care sarcina în cuptor este mare, valoarea maximă de ieșire $X_{\max}$ ar fi mai mică, deci ar exista rezervă de putere mică în cuptor. Din figura 1 se poate observa că la o sarcină mare în elementul automatizat corespunde o putere medie introdusă în cuptor mare, și invers, iar valoarea medie a lui X (X_m), în primul caz, este inferioară lui Xp, iar în al doilea caz este mai mare. În toate cazurile, însă, sarcina regulatorului este de a introduce în cuptor o valoare Y_m proporțională cu încărcarea lui, și aceasta se poate realiza numai cu ajutorul raportului de testare Tc/T variabil. Se poate observa faptul că puterea medie Y_m poate fi reglată de la zero (cînd $Tc = 0$) pînă la valoarea Y_h cînd raportul $Tc/T = 1$ (cuplare infinită). Adaptarea la diferite

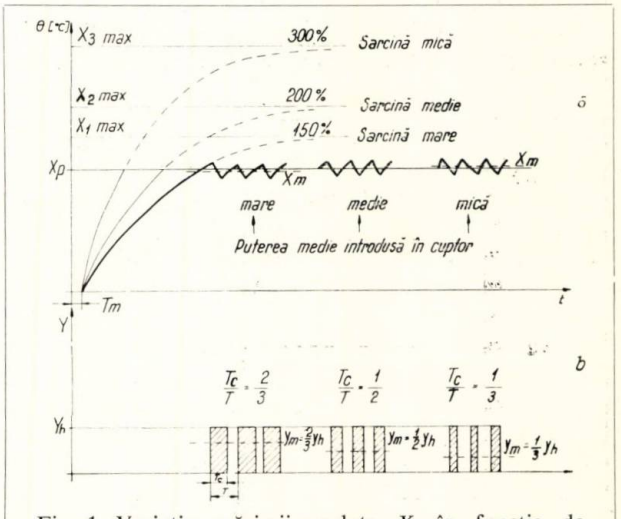


Fig. 1. Variația mărimii reglate X, în funcție de încărcarea elementului automatizat și raportul de testare Tc/T:

a — curbele de răspuns pentru diferite sarcini termice; *b* — variația puterii medii introduse în cuptor în funcție de raportul de testare Tc/T.

consumuri de putere este tratată în literatura de specialitate [3;4], iar trecerea prin domeniile de lucru posibile se face conform relației:

$$\Delta X_{PA} = \left(\frac{X_{\max}}{2} - X_p\right)\frac{T_m}{T_s}, \text{ unde:} \qquad (1)$$

unde:

ΔX_{PA} este eroarea staționară;
$X_{\max}$ — domeniul maxim de reglare;
X_p — mărimea prescrisă;
T_m — timpul mort;
T_s — constanta de timp.

Din diagramele prezentate în figura 1 reiese că mărimea $X_{\max}$ depinde de valoarea prescrisă X_p și de raportul de testare Tc/T. Pentru exemplificare se arată că dacă:

$$\text{a) } Tc/T = \frac{1}{3}, \text{ rezultă } X_{\max} = 3X_p = \frac{X_p}{Tc/T} \qquad (2)$$

și introducînd această valoare în (1) se obține:

$$\Delta X_{PA} = +0{,}50\ X_p \frac{T_m}{T_s} \qquad (3)$$

$$\text{b) } Tc/T = \frac{1}{2}, \text{ rezultă } X_{\max} = 2X_p = \frac{X_p}{Tc/T} \qquad (4)$$

și, deci, $\Delta X_{PA} = 0$

$$\text{c) } Tc/T = 2/3, \text{ rezultă } X_{\max} = 1{,}5\ X_p = \frac{X_p}{Tc/T} \qquad (5)$$

iar:

$$\Delta X_{PA} = -0{,}25\ X_p \frac{T_m}{T_s} \qquad (6)$$

Printr-o generalizare a relației (1), se poate scrie:

$$\Delta X_{PA} = X_p \left(\frac{1}{2.Tc/T} - 1\right)\frac{T_m}{T_s} \qquad (7)$$

iar reprezentarea grafică a ei în funcție de raportul Tc/T este dată în figura 2.

Curba din figura 2 reprezintă caracteristica unui regulator bipozițional, care se aseamănă cu caracteristica regulatorului proporțional, cu deosebirea că în ordonată a fost trecută valoarea medie:

$$Y_m = Y_h \cdot \frac{Tc}{T} \qquad (8)$$

și nu Y. De asemenea, liniaritatea dintre Y_m și ΔX_{PA} nu se păstrează decît aproximativ, iar alura curbei este dată în acest caz nu de regulator, ci de elementul automatizat.

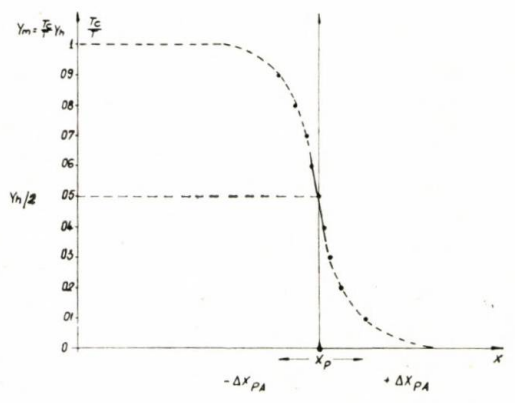


Fig. 2. Caracteristica regulatorului bipozițional cuplat cu un element automatizat.

Literatura de specialitate tratează pe larg metode de ameliorare a calității reglării [3, 4, 5] cu ajutorul regulatorului discontinuu, iar practica acordă acestora importanța corespunzătoare, în special dacă se ține seama de aspectul economic al problemelor.

În laboratoarele de cercetare se utilizează aparate încălzitoare deosebite ca construcție și funcționalitate, cum ar fi blocurile masive din aluminiu, cuptoare cu săruri topite etc., care au o inerție termică destul de mare și care nu se pot controla cu metode de reglare simple. Se cunoaște faptul că la un cuptor electric care are constanta de timp relativ mare și are și timp mort, precizia reglării lasă de dorit, iar în al doilea rînd suprareglarea depășește limita admisă de procesul tehnologic. Există, însă, o posibilitate de realizare a unui compromis între parametri regulatorului și calitatea reglării și care pledează în favoarea unui anumit tip de regulator, așa cum este și cel prezentat în continuare.

De felul în care este dozată puterea de încălzire în cuptor depinde calitatea reglării, și asupra acestui obiectiv se îndreaptă atenția specialiștilor. De exemplu, pentru a ajunge la temperatura prescrisă sau pentru a elimina perturbațiile legate de aportul suplimentar de căldură, este indicat a se lucra cu o rezervă mare de putere, dar dacă se ia în considerare faptul că rezerva de putere duce la o suprareglare mare și la un domeniu de oscilație exagerat, reiese că un compromis echitabil ar duce la o schemă mai complicată.

Și totuși, ameliorările în curba de reglare a temperaturii se pot realiza prin introducerea unor reacții pozitive în schema de principiu a regulatoarelor discontinue. Ele se introduc în regulatoare cu corecție derivativă sau integrală și întotdeauna trebuie acordate ca mărime și punct de acționare.

Rezultate și concluzii

Pentru încercări legate de obținerea unei relații directe între valoarea reacției pozitive într-un regulator discontinuu și mărimea reglată X, s-a utilizat o schemă similară cu cea prezentată într-o lucrare anterioară [2] cu deosebirea că valorile reacției au fost schimbate continuu. S-au utilizat cîteva mărimi ale rezistenței de reacție, curbele de răspuns fiind prezentate în figura 3. Pentru comparare, s-au trasat curba de răspuns a mărimii reglate X fără reacție pozitivă la regulator (fig. 3a) și trei curbe de răspuns pentru valorile termorezistenței de reacție de 4, 12 și 20 Ω; (valorile din curbele de răspuns au fost puțin exagerate, pentru a se putea evidenția aspectul teoretic).

Din analiza curbelor de răspuns prezentate în figura 3 se pot trage cîteva concluzii foarte utile pentru constructorii de aparate de încălzire. În primul rînd, trebuie accentuat faptul că o curbă de răspuns, cea

din figura 3a, adică cuplarea unui element automatizat de ordinul doi sau superior, cu un regulator discontinuu obişnuit, este posibilă numai dacă calitatea reglării nu este prevăzută în tema de proiectare. Calităţile curbei de reglare se înrăutăţesc în măsura în care creşte rezerva de putere, iar timpul mort raportat la constanta de timp depăşeşte o anumită valoare. Deşi valoarea medie a mărimii reglate X_m uneori nu depăşeşte cu mult mărimea prescrisă X_p, oscilaţiile acesteia ΔX sînt destul de mari, cu toate consecinţele care decurg de aici.

În curbele de răspuns din figurile 3 b, c s-au utilizat cîteva valori diferite pentru rezistenţa de reacţie, în scopul de a se evidenţia efectul reacţiei de la valori mici spre cele mari. Din figura 3 b se observă că, la valori mici ale reacţiei, regimul tranzitoriu se modifică, în sensul că va da o suprareglare mai mică decît în primul caz, dar vor apărea totuşi cîteva oscilaţii ale lui X, care se amortizează şi dă o curbă de răspuns destul de bună, adică se intră în regimul staţionar doar cu o eroare staţionară ΔX_{PA}, după cum s-a precizat.

Aparatele de măsură care evidenţiază variaţia mărimilor X_r (mărimea de reacţie), Y (mărimea de execuţie) şi X (mărimea reglată) dovedesc că primele două mărimi sînt în opoziţie faţă de a treia şi că rolul mărimii de reacţie este acela de a doza în mod raţional mărimea de acţionare Y, pentru a da o curbă de răspuns X cît mai bună. Tocmai de aceea se poate observa că o termorezistenţă de reacţie mică lasă regulatorului calitatea de a reduce timpul de amorsare — adică mărimea reglată va ajunge la cea prescrisă X_p într-un timp scurt — însă nu mai poate fi stăpînită în perioada imediată, şi va da cîteva oscilaţii care s-ar putea să nu fie dăunătoare procesului tehnologic. Mărimea de reacţie X_r avînd o contribuţie redusă faţă de mărimea reglată X, ea tinde fie spre valoarea maximă, dacă mărimea reglată X este în scădere, fie spre zero, dacă X este în creştere. Numai cînd procesul tranzitoriu se apropie de sfîrşit reacţia contribuie tot mai pregnant la eşantionarea mărimii de execuţie şi curba de răspuns a mărimii reglate va fi o constantă. Acest lucru se poate urmări şi din variaţia mărimii de execuţie Y (fig. 3b), a cărei valoare medie va fi numai în funcţie de cantitatea de energie necesară pentru încălzirea în regim staţionar. Desigur, acest aspect este valabil atîta timp cît nu intervine o nouă perturbaţie în sistem, pentru care analiza trebuie reluată.

Pentru comparare, în figura 3 c s-a luat cazul a două curbe de răspuns trasate cu valori diferite pentru termorezistenţa de reacţie — curba *1* cu $R_{Tr1} = 12\ \Omega$ şi curba *2* cu $R_{Tr2} = 20\ \Omega$. Consideraţiile făcute în cazul precedent rămîn valabile, şi, în plus, se prezintă noi amănunte pentru întregirea concluziilor legate de rolul reacţiilor pozitive la regulatoarele discontinue.

Se poate arăta, deci, că timpul de amorsare la un regulator discontinuu creşte dacă valoarea reacţiei pozitive creşte şi are un efect tot mai mare dacă mărimea ei devine comparabilă cu a termorezistenţei de măsură. De exemplu, dacă se pune o termorezistenţă de reacţie T_r egală cu cea de măsură T_m, timpul de amorsare — chiar pentru un cuptor cu o constantă de timp T_s = (30—40) min — este de cîteva ore.

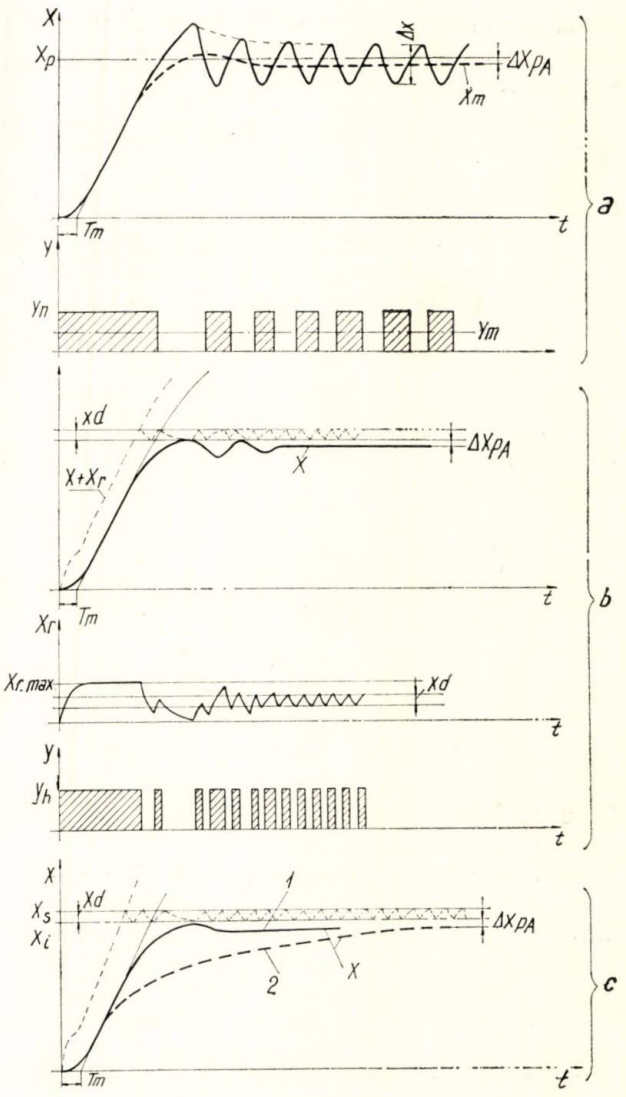


Fig. 3. Curbele de răspuns al regulatorului bipoziţional pentru diferite valori ale rezistenţei de reacţie: *a* — fără rezistenţă de reacţie; *b* — valoarea rezistenţei de reacţie $R_{Tr} = 4\ \Omega$; *c* — rezistenţa de reacţie $R_{Tr} = 12\ \Omega$ (curba *1*) şi $R_{Tr} = 20\ \Omega$ (curba *2*)

Ar fi tentant pentru un constructor de aparate să aplice soluţia cu termorezistenţă de reacţie mică, deoarece timpul tranzitoriu este redus şi oscilaţiile mărimii reglate sînt relativ puţine. Acest lucru este posibil dacă valorile maxime ale oscilaţiei lui X nu sînt dăunătoare procesului tehnologic, sau dacă, din cauza unui raport nefavorabil T_m/T_s, nu produc o suprareglare mare, care în unele cazuri poate duce chiar la instabilitatea sistemului de reglare.

Este posibilă şi varianta cu valori de reacţie mai mari, în care se înlătură o eventuală suprareglare în dauna timpului tranzitoriu, care uneori se preferă. Dacă din timpul afectat funcţionării tehnologice — adică la parametrii nominali — timpul tranzitoriu are o cotă relativ mare, metoda nu este indicată; şi dacă se mai analizează şi posibilitatea înlăturării perturbaţiilor, este evident că nu ne situăm într-un caz fericit.

În cadrul I.C.P.A.O. Mediaş s-a încercat să se realizeze o schemă de regulator electronic de tempera-

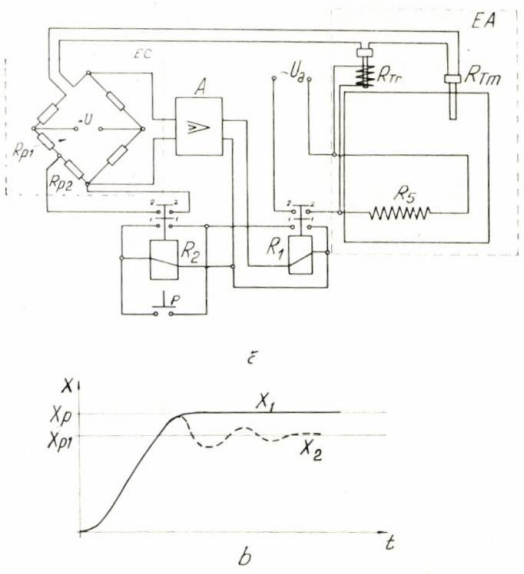


Fig. 4. Schema regulatorului bipoziţional cu element de corecţie şi curbele de răspuns.

a — schema regulatorului (R_2 — releu temporizat la deschidere); *b* — curbele de răspuns, X_1 cu element de corecţie în regulator, X_2 fără element de corecţie.

tură care are în componenţa sa unele elemente suplimentare, cu ajutorul cărora se realizează un compromis foarte avantajos faţă de considerentele menţionate. Schema de principiu şi curba de răspuns sînt prezentate în figura 4.

Regulatorul se pune în funcţiune cu o rezistenţă de programare $R_{p1} + R_{p2}$ corespunzătoare nivelului de temperatură programat X_p. Releul R_1 cuplează rezistenţa de sarcină R_s, şi încălzirea cuptorului se realizează după curba de răspuns (fig. 4, b). După pornirea sistemului de încălzire, se apasă pe butonul de pornire *P* care scurtcircuitează contactele releului R_2 (1—1), acesta intră în funcţiune şi rămîne cuplat pînă la o întrerupere a circuitului său de comandă. Contactele *2—2* ale aceluiaşi releu scurtcircuitează rezistenţa de prescriere R_{p2} care este dinainte fixată pentru o cotă corespunzătoare cu creşterea temperaturii în cuptor după întreruperea curentului de alimentare — adică cu suprareglarea obişnuită. Cînd temperatura în cuptor ajunge la valoarea X_{p1} — adică cu rezistenţa R_{p2} scoasă din circuit — regulatorul face prima întrerupere a curentului de încălzire şi, odată cu aceasta, se întrerupe şi circuitul releului R_2. Releul R_2, avînd temporizare la deschidere, se va deschide numai după timpul fixat de operator, care de fapt, este egal cu timpul în care s-ar produce suprareglarea (prima oscilaţie a lui X_2, fig. 4.b.). În acel moment se introduce şi rezistenţa R_{p2}, care împreună cu R_{p1} corespunde valorii de program X_p, şi temperatura se va menţine pe curba X_1 (fig. 4.b.), fără să prezinte oscilaţii ca într-un caz obişnuit. Dacă nu s-au făcut acordările corespunzătoare între rezistenţa R_{p2}, temporizarea lui R_2 şi creşterea temperaturii în cuptor, regulatorul se va găsi într-unul dintre următoarele situaţii: dacă valoarea $R_{p1} + R_{p2}$ este mai mică decît $R_{Tm} + R_{Tr}$, regulatorul rămîne întrerupt cum a fost mai înainte, iar dacă $R_{p1} + R_{p2} > R_{Tm} + R_{Tr}$, el va cupla încă odată, însă va fi o cuplare scurtă, deoarece termorezistenţa R_{Tr} va creşte repede şi va decupla încălzirea. Chiar dacă s-ar efectua una sau două cuplări de scurtă durată pînă se ajunge la valoarea lui X_p, mărimea reglată *X* nu va avea oscilaţii mari, ca în cazul unei scheme obişnuite fără element de corecţie (curba X_2, fig. 4.)

Se poate deci utiliza o schemă de regulator electronic discontinuu cu largi posibilităţi de reglare a temperaturii, cu performanţe remarcabile şi, aşa cum s-a arătat, se poate realiza compromisul între parametrii regimului tranzitoriu, în special cel legat de suprareglare, timpul de amorsare şi precizia reglării. În cazurile practice studiate, regulatorul realizat corespunde scopului propus; el a dat o curbă de reglare care nu are oscilaţii şi dacă se adoptă şi schema în care releul de sarcină este înlocuit cu un tiristor ca element de comandă şi execuţie, posibilitatea eşantionării mărimii de execuţie *Y*, la frecvenţe destul de mari, se obţin rezultate foarte bune. Cele mai bune rezultate s-au obţinut cu o schemă de reglare în care rezistenţa de reacţie are o valoare de 5—6 Ω. Desigur, valoarea rezistenţei de reacţie trebuie analizată de la caz la caz şi pentru o mărime optimă a ei trebuie efectuate unele experienţe practice prealabile în funcţie de caracteristicile elementului automatizat.

Bibliografie

1. Sârbu, S. şi colab., Rev. chim. nr. 6, 1967, p. 355—359.
2. Sârbu, S., Rev. chim. nr. 11, 1970, p. 708—711.
3. Opelt, W., Tehnica reglării automate. Ed. tehnică, Bucureşti, 1965.
4. Samal, E., Tehnica reglării, Ed. tehnică, Bucureşti, 1966.
5. Papadache, I., Automatica aplicată., Ed. tehnică, Bucureşti, 1965.
6. Curievici, I., Automatizarea în industria Chimică, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1966.
7. Papadache, I. şi colab., Regulatoare electronice, Ed. tehnică Bucureşti, 1966.
8. Boţan, N. şi colab,. Acţionări şi automatizări, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1962.
9. Dobchin, V. M. şi colab., Reglarea automată a proceselor termice. Ed. tehnică, 1964.
10. Călin, S. şi colab., Automatizări electronice. Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1972.
11. Oleinicov, V. A. şi colab., Reglarea automată a proceselor tehnologice în industria de petrol şi petrochimică.
12. Korandeev, K. B. şi colab., Metode electrice de control automat, Moscova, 1965.
13. Krineţki, I., I., Bazele reglării automate proceselor chimice, Ed. tehnică, Bucureşti, 1961.
14. Fille, I. G. şi colab., Teoria şi calculul sistemelor de reglare automată. Ed. tehnică, Bucureşti, 1967.
15. Grawe, H. F., Măsurarea electrică a mărimilor neelectrice, Ed. tehnică, Bucureşti, 1966.

▲ ▲ ▲

FLORIN ATANASIU

Tratarea chimică a apei în centralele nucleare

D.C. 621.039.2:663.63

The way of solving the specific problems occurring in the conditioning of the reactor waters is shown. The water circuits of a nuclear reactor can be grouped into main circuits (the moderation and power ones) and auxiliary circuits. Whereas in auxiliary circuits the water treatment is similar to that in thermal power stations, a series of specific problems occur with the main circuits, namely the highly advanced purification, the *p*H adjustment in the acid field too and the control of the reactor power by chemical way. These requirements explain the high complexity of the water conditioning circuits in nuclear stations as compared with thermal ones.

Problema tratării apei în centralele nucleare este deosebit de complexă, datorită faptului că o bună parte din circuitele de apă se găsesc în cîmpul de radiații și datorită diversității tipurilor de reactoare existente.

Indiferent de tipul reactoarelor, circuitele se pot grupa astfel:

— circuite principale; în această categorie intră circuitele de moderare și de forță. Acestea diferă după tipul reactorului. În figură este prezentată schema acestor circuite pentru două tipuri foarte frecvente de reactoare.

— circuite auxiliare; acestea sînt circuitele de colectare și tratare a deșeurilor lichide slab radioactive. Aceste circuite sînt comune tuturor tipurilor de reactor și sînt asemănătoare cu circuitele întîlnite în centralele termice clasice.

Din multitudinea problemelor pe care le ridică tratarea apei în reactoarele nucleare vor fi prezentate numai cîteva, făcînd parte din prima categorie, și anume: purificarea, condiționarea alcalină — acidă și controlul reactivității pe cale chimică.

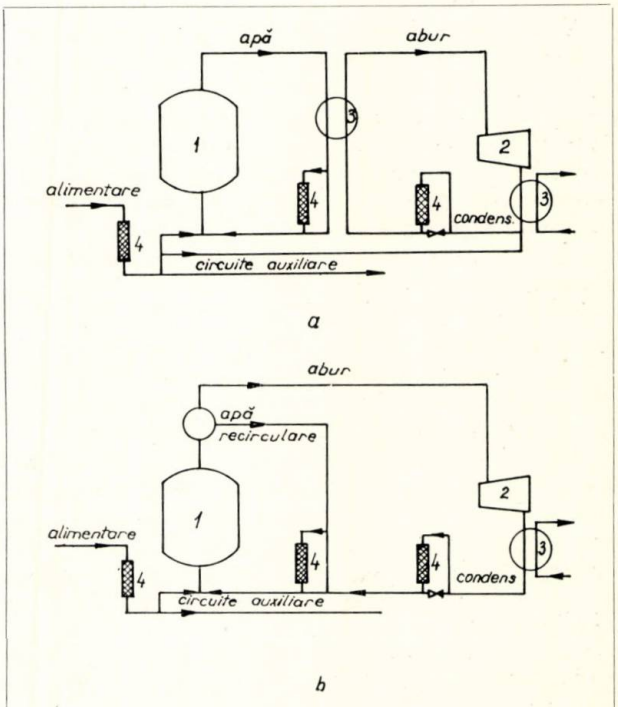
1. Purificarea

Concepțiile privind puritatea apei au evoluat în timp destul de rapid. Dacă la început, din lipsa datelor experimentale, se considera că apa de reactor trebuie să fie ultrapură și se prescria chiar o rezistivitate de 10 MΩcm, în prezent se consideră că o rezistivitate de 1 MΩcm este suficientă. În ceea ce privește impuritățile din apă, este de dorit ca nivelul lor de concentrație să fie cît mai scăzut, întrucît acestea favorizează radioliza apei. Creșterea concentrației de oxigen mărește gradul de descompunere al apei și intensifică coroziunea. În consecință, se limitează oxigenul dizolvat în apă la 0,01—0,1 p.p.m. Cantități neînsemnate de clor sau de ioni ai metalelor grele pot cauza o degradare serioasă a suprafețelor de aluminiu. Limitele obișnuit prescrise sînt de 0,2 mg/l pentru Cl^-, 0,5 mg/l pentru Na^+, 0,2 mg/l pentru Fe^{2+}.

Există, de asemenea, prescripții severe privind conținutul de substanțe organice.

La fel ca în centralele termice clasice, purificarea apelor de reactor se realizează cu ajutorul paturilor de rășini schimbătoare de ioni. S-a generalizat utilizarea paturilor mixte, care permit circularea unor debite mai mari decît paturile simple.

În cazul particular al purificării apei grele se impune în prealabil deuterarea rășinilor schimbătoare de



Schema de circulație a apei:

a) Pentru un reactor presurizat (PWR); *b*) Pentru un reactor fiierbător (BWR) cu ciclu direct. *1*—cuva reactorului; *2*—turbină; *3* — schimbător de căldură; *4* — coloane de schimb ionic.

ioni, pentru a se evita degradarea apei grele, iar după epuizarea acestora se recuperează deuteriul pe care îl mai conţin.

2. Condiţionarea alcalină-acidă

La centralele termice materialele de construcţie devenite clasice au dus la normarea *p*H-ului la valori peste 10. Realizarea acestui *p*H se face relativ simplu, prin aminare.

La reactoarele nucleare există specificaţii atît pentru *p*H bazic, cît şi pentru *pH* acid. Aceasta se datoreşte diversităţii materialelor folosite. Utilizarea aminelor pentru realizarea *p*H-ului bazic este dificilă, datorită radiolizei acestora.

Odată cu dezvoltarea construcţiei de reactoare s-au definit tot mai clar materialele şi condiţiile de lucru. Astfel, pentru reactoarele presurizate s-a generalizat folosirea oţelurilor carbon şi inoxidabile, iar combustibilul s-a întecuit în oţel inoxidabil sau zircaloi. Pentru aceste materiale s-a adoptat un *p*H bazic, care le favorizează din punctul de vedere al coroziunii.

Pentru aceleaşi materiale, dar folosite la construcţia reactoarelor fierbătoare se prescrie însă un *p*H neutru. Aceasta se datoreşte, pe de o parte, faptului că ambianţa reactoarelor fierbătoare este mai puţin corosivă şi, pe de altă parte, faptului că aditivul utilizat pentru realizarea unui *pH* bazic s-ar putea concentra în procesul fierberii apei din reactor cu consecinţe negative în ceea ce priveşte coroziunea.

Utilizarea *p*H-ului acid este limitată la reactoarele în care materialul predominant este aluminiul.

Pentru realizarea *p*H-ului bazic 9,5—10,5 se preferă, de obicei, LiOH, deoarece se pare că nu agravează fragilizarea bazică şi coroziunea sub tensiune, aşa cum se întîmplă dacă se foloseşte KOH sau NaOH. Aceasta se datoreşte, probabil, solubilităţii sale mai reduse. De asemenea, LiOH nu se activează aşa cum se întîmplă cu NaOH şi nu se descompune radiolitic, cum se întîmplă cu NH_4OH. Adiţia LiOH se poate realiza fie prin injecţie, fie prin circularea apei peste o coloană cationică regenerată în forma Li. Reducerea *p*H-ului se poate face prin reţinerea Li pe o coloană cationică regenerată în forma H, sau prin eliminarea unei cantităţi de apă din reactor şi completarea cu apă pură (aşa-numitul sistem bleed and feed).

*p*H-ul neutru se realizează, în general, cu un sistem de coloane cu schimbători de ioni cu pat mixt în forma hidrogen-hidroxil.

Realizarea unui *p*H acid s-a încercat pe reactorul Borax [2]. Una dintre variante folosea o coloană anionică pentru eliminarea borului (folosit sub formă de acid boric ca element de control) în paralel cu o coloană cu pat mixt, care asigura o puritate a apei corespunzătoare la 500 000 Ω. cm. *p*H-ul nu a putut fi coborît, însă, sub 7.

O a doua variantă folosea o coloană cu anionit şi una cu cationit. La *p*H = 5, s-a obţinut o rezistivitate de numai 150 000 Ω cm. Mărirea debitului prin coloana anionică a dus la creşterea rezistivităţii la 450 000 Ωcm, dar şi *p*H-ul a crescut la 6. Realizarea unei rezistivităţi de 1 MΩ nu a fost posibilă.

O soluţie mai bună s-a dovedit a fi folosirea a două coloane cationice acid tare, operate continuu în paralel cu una cu pat mixt, care lucra intermitent. S-a obţinut un *p*H între 5,6 şi 6,2, cu rezistivităţi între 0,3 şi 0,6 MΩcm. La *p*H = 6,6 s-a ajuns chiar la 0,9 MΩcm.

O altă metodă este operarea în paralel a două coloane cu pat mixt. Una conţine răşinile în formă hidrogen-hidroxil, cealaltă în forma hidrogen-fosfat.

3. Controlul reactivităţii pe cale chimică

Se practică în prezent pe plan mondial cîteva sisteme de control al reactivităţii (a variaţiilor de putere ale reactorului), fără a se putea afirma cu certitudine care dintre ele este cel mai bun. În final, folosirea combinată a mai multor metode constituie cea mai bună cale.

Printre cele mai folosite procedee se numără:

— modificarea nivelului de moderator în cuva reactorului;

— utilizarea barelor de control;

— controlul chimic.

Această ultimă metodă oferă avantajul unei distribuţii uniforme a fluxului neutronic, cu toate consecinţele favorabile ce decurg din aceasta. Variaţiile de putere ale reactorului se realizează prin variaţia controlată a concentraţiei unui absorbant de neutroni distribuit cît mai uniform în moderator. Absorbantul introdus se consumă în două moduri, ambele după legi exponenţiale:

a. Prin absorbţie de neutroni:

$$N = N_0 e^{-\sigma \Phi t}$$

unde:

N este numărul de nuclee la momentul t;
N_0 — numărul iniţial de nuclee;
σ — secţiunea de absorbţie pentru neutroni;
$\varnothing$ — intensitatea fluxului de neutroni.

b. Prin epurare chimică

Sistemul de purificare unanim acceptat este cel cu ajutorul schimbătorilor de ioni. Dacă volumul de moderator V este mare faţă de cel al instalaţiei de epurare şi amestecarea se consideră perfectă, notînd cu f factorul de eficacitate al instalaţiei de purificare şi cu d — debitul epurat, concentraţia de absorbant din reactor variază după legea:

$$N = N_0 e^{-f \frac{d}{V} t}$$

Alegerea absorbantului numit şi otravă solubilă impune satisfacerea unor condiţii de ordin neutronic şi tehnologic.

Din punct de vedere neutronic, absorbantul trebuie să aibă secţiunea eficace de captură neutronică suficient de mare pentru ca concentraţiile să fie în limite acceptabile. De asemenea, trebuie să nu contribuie la creşterea activităţii circuitelor sau a paturilor de răşini schimbătoare de ioni.

Din punct de vedere tehnologic sînt necesare următoarele:

— să nu mărească viteza de descompunere radiolitică a apei de moderare;

— să poată fi retras din moderator cu viteză suficient de mare şi cît mai complet posibil;

— să nu se depună ireversibil pe pereţii cuvei, provocînd o otrăvire pe termen lung a reactorului;

— să nu favorizeze coroziunea materialelor din structura reactorului;

— utilizarea lui să se facă la un preţ rezonabil.

Prin prisma acestor condiţii, cîteva elemente pot intra în discuţie, şi anume: Cd, Gd, şi Li sub formă de sulfaţi şi borul sub formă de acid boric. Atît Cd, cît şi Gd se depun pe suprafeţele de oţel inoxidabil şi zircaloi la temperaturi de peste 70°C. Datorită secţiunilor de absorbţie mari, 2 450, respectiv 46 000 barni, aceste depuneri duc la activarea circuitului moderator.

Litiul natural avînd o secţiune eficace foarte mică (71 barni), pentru controlul reactivităţii se utilizează numai izotopul Li^6 cu secţiunea de captură de 945 barni. Acesta răspunde foarte bine tuturor cerinţelor, avînd un singur dezavantaj, care poate fi însă decisiv, şi anume costul foarte ridicat, datorită dificultăţilor de separare.

Borul sub formă de acid boric rămîne în final absorbantul de neutroni cel mai acceptabil. Secţiunea eficace de absorbţie destul de mare (755 barni), preţul scăzut, faptul că nu se depune pe suprafeţele metalice îl fac atrăgător, în ciuda faptului că dintre toate elementele enumerate se elimină cel mai greu. Acidul boric, fiind un acid slab, se fixează greu, chiar şi pe anioniţi puternic bazici. Ionul borat este eluat uşor chiar şi de apa demineralizată. Acest lucru face ca borul să fie folosit pentru compensarea variaţiilor lente de reactivitate (cele datorate acumulării samariului şi evoluţiei combustibilului). Puţinele experienţe făcute pentru compensarea efectelor rapide de reactivitate (efectul xenon, de exemplu) nu sînt concludente, în acest scop fiind preferate adesea barele de control.

Acestea sînt pe scurt cîteva dintre problemele pe care le ridică apele de reactor şi care combinate fac ca circuitele de tratare a apei într-un reactor nuclear să fie mult mai complexe decît într-o centrală termică clasică.

Bibliografie

1. Sâmpăleanu, L., Raport CSEN Nr. 104.
2. Zinn, W. H. şi colab. Operational Experience with the Borax Power Plant, Nucl. Sci. Eng. I, 1957, p. 420.
3. Cherot, J. şi Girard, Y, Utilisation du Bore comme poison soluble dans le moderateur du reacteur EL4 pendant les essais de demarage. Raport CEA-R-3932.

* * *

brevete

PROCEDEU ŞI APARAT PENTRU ELIMINAREA BIOXIDULUI DE CARBON DIN GAZELE UTILIZATE LA SINTEZA AMONIACULUI ŞI A METANOLULUI

BREVET R.S.R. Nr. 52675

Invenţia se referă la un procedeu şi la o instalaţie pentru eliminarea bioxidului de carbon din amestecul de gaze rezultate din instalaţia de reformare a gazelor naturale.

Procedeul are drept scop obţinerea unei purificări avansate a gazelor de sinteză. Bioxidul de carbon conţinut în aceste gaze este absorbit, în regim de emulsionare, cu o soluţie absorbantă, astfel încît emulsia formată este menţinută la un nivel optim şi constant, prin reglarea evacuării agentului absorbant.

Aparatul pentru realizarea procedeului este alcătuit dintr-o coloană, prevăzută coaxial, pentru introducerea gazelor supuse absorbţiei, cu o conductă ce are la partea inferioară un distribuitor pentru uniformizarea curentului de gaze şi, de asemenea cu o conductă pentru introducerea soluţiei absorbante şi cu un ştuţ pentru evacuarea soluţiei absorbante. Pentru realizarea regimului de emulsionare, coloana are în interior un strat de umplutură, în care emulsia formată se menţine la un nivel constant prin reglarea evacuării din coloană a lichidului. Pentru evitarea antrenării lichidului de către gaze, capătul conductei este introdus în stratul de umplutură pînă la un nivel corespunzător zonei de variaţie a emulsiei, precum şi prin montarea unui deflegmator format dintr-un strat de umplutură situat înainte de ştuţ.

Dosar nr. 55197
Data înregistrării: 20.03. 1968
Data publicării: 23.03. 1971

C.I.B. B.01 d, 53/14
53/8
Cl: 12 e, 3/03
C.Z.U.: 66.071.7.
535.34

AUTORI:
Ing. Valeriu Platon
Ing. Gavril Tiru
Ing. Mircea Constantinescu

TITULAR:
Combinatul de îngrăşăminte chimice — Tg. Mureş

PROCEDEU DE EPURARE BIOLOGICĂ A APELOR REZIDUALE

BREVET R.S.R. Nr. 54737

Invenţia se referă la un procedeu de epurare biologică a apelor reziduale cu conţinut de nitroderivaţi aromatici, nitroalchilderivaţi şi fenoli.

Procedeul, constă în colectarea apelor reziduale la presiunea atmosferică şi temperatura mediului ambiant, omogenizarea şi neutralizarea lor pînă la un *p*H de 7,2—8, cu o soluţie de 7% $Ca(OH)_2$. Sulfatul de calciu rezultat este decantat într-un bazin de decantare primară, de unde apa este pompată cu o pompă imersibilă într-un vas de aerare în care are loc o îmbogăţire în oxigen.

Din vasul de aerare primară, apa cade liber într-un decantor secundar, unde se depun impurităţile metalice şi organice. În continuare, tot prin cădere liberă, apa decantată trece într-un vas de oxidare biologică, unde în prezenţa unui nămol reactivat, format din bacterii aerobe, cu un metabolism şi echipament enzimatic modificat, are loc degradarea nitroderivaţilor aromatici. Apele astfel epurate, sînt trecute într-un decantor, pentru depunerea nămolului biologic, care este, în parte, recirculat cu o pompă mamut în bazinul de oxidare biologică, iar restul este evacuat.

Procesul biochimic are loc la un *p*H al apei reziduale de 7—8, la temperatura mediului ambiant, timpul de aerare fiind de 10—15 ore.

Prin acest procedeu se realizează epurarea biologică a apelor reziduale, care conţin nitroderivaţi, fără a mai fi necesară o fază intermediară de reducere a grupei nitro la grupe amino.

Dosar nr. 61114
Data înregistrării: 27.09. 1969
Data publicării: 28.02.73

C.I.B.: CO2 cl/02
Cl.: 85 c 3/01
C.Z.U.: 628.33

AUTOR:
Ing. Liviu Boeriu

TITULAR:
Combinatul Chimic — Făgăraş

OCTAVIAN RADOVICI
MIHAI V. POPA

Rezistența la fracturare a cîtorva oțeluri de înaltă rezistență mecanică în mediu de acid clorhidric

D.C. 622.24:669.018.8:620.17

Some tests have been carried out concerning the fracturing susceptibility of several steels with high mechanical resistance (J-55, C-75 and N-80) used in deep drilling wells. The influence of mechanical stress applied to samples as well as that of concentration and temperature of the medium on steel fracturing time in hydrochloric acid solutions has been studied.

Oțelurile de înaltă rezistență mecanică sînt susceptibile la fisurare prin hidrogen, mai ales dacă în sistem este prezentă și o oarecare tensiune mecanică. Procesul se manifestă prin decarbonizare internă și fisurare intergranulară, însoțită de o reducere a proprietăților lor de rezistență mecanică și, în final, de ruperea acestora în zona fisurilor.

Atacul hidrogenului asupra oțelurilor de înaltă rezistență mecanică se consideră a decurge în următoarele etape [1]:

a — pătrunderea și difuziunea hidrogenului în oțel, sub formă atomică sau protonică;

b — reacția hidrogenului cu carburile de fier la limita granulară, formînd metan.

Acesta din urmă duce la decarbonizare internă. Presiunea metanului poate atinge valori ridicate, și întrucît acesta nu difuzează în afara oțelului, produce fisurarea localizată la limita granulară.

W i e n e r [2] consideră că, în mediul de hidrogen, la temperaturi și presiuni ridicate, inițierea atacului asupra oțelului îl constituie reducerea la limita granulară a oxizilor de fier, rezultînd vapori de apă, care acționează ca agenți catalizanți de acumulare a metanului la limitele granulare. Metanul acumulat duce la fragilizarea internă a oțelului prin crearea de fisuri, goluri și de concentratori de tensiune.

O caracteristică comună a oțelurilor de înaltă rezistență mecanică o constituie gradul ridicat de fragilitate sub tensiune mecanică în medii ce conțin hidrogen [3]. În astfel de condiții este greu de distins partea din proces care revine fragilității prin hidrogen și cea datorată procesului electrochimic de coroziune [4].

S-a considerat că hidrogenul eliberat din reacția de coroziune, alături de tensiunea mecanică, constituie cauza distrugerilor oțelurilor de înaltă rezistență mecanică [5].

Deoarece acidizarea este o metodă utilizată frecvent în industria extractivă de țiței, în ultimul timp atenția cercetătorilor a fost îndreptată asupra posibilității deteriorării tuburilor de foraj, ca urmare a fragilizării prin hidrogen a acestora, în prezență de acid clorhidric [6].

În lucrare sînt prezentate unele rezultate privind susceptibilitatea la fracturare a cîtorva oțeluri de înaltă rezistență mecanică, folosite în industria extractivă de țiței, în mediul de acid clorhidric.

Partea experimentală

Determinările s-au efectuat pe oțeluri slab aliate, din import, tip J—55, C—75, N—80, a căror compoziție este redată în tabelul 1.

Înaintea fiecărei determinări, epruvetele nestandardizate a căror formă și dimensiune sînt arătate în figura 1, au fost polisate mecanic, degresate în benzen și spălate în acetonă. Epruvetele au fost tensionate mecanic la valori ale tensiunii mecanice prezentate în tabelul 2.

Ca medii de coroziune au fost folosite soluții de HCl de concentrații 5; 15 și 28%. Toate soluțiile au fost preparate cu reactivi p.a. și cu apă dublu distilată.

Determinările au fost efectuate la temperaturile de 25, 50, 75 și 90 $\pm$ 1°C, într-o celulă de sticlă cu încălzire electrică exterioară (fig. 2). Tensionarea probelor s-a efectuat pe aparate tip Unisteel-

Tabelul 1

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A OȚELURILOR DE ÎNALTĂ REZISTENȚĂ MECANICĂ EXPERIMENTATE

Oțel	C, %	Si, %	Mn, %	S, %	P, %	Mo, %	Cr, %	V, %	Structură
J-55	0,42	0,37	1,07	0,019	0,029	0,01	0,13	urme	perlită + ferită
C-75	0,37	0,29	1,48	0,016	0,014	0,07	0,14	urme	troostită
N-80	0,33	0,29	1,34	0,013	0,011	0,05	0,16	urme	sorbită

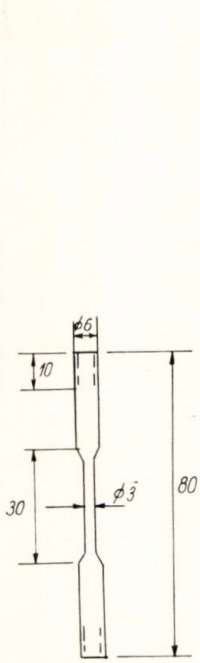


Fig. 1. Forma şi dimensiunea epruvetelor

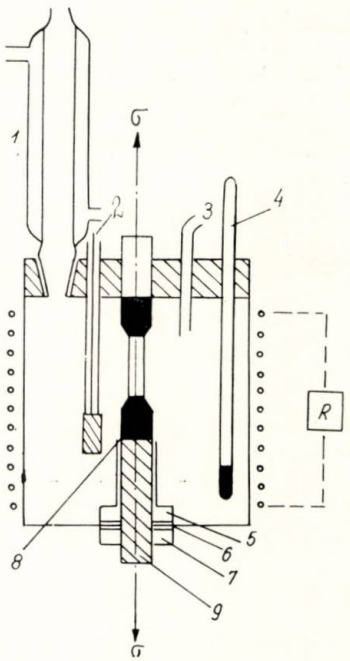


Fig. 2. Celula de lucru: *1* — coloană de răcire; *2* — contraelectrod; *3* — capilar Luggin; *4* — termometru de control; *5* — protecţie de teflon; *6* — garnituri; *7* — piuliţă de strîngere; *8* — protecţie epoxi; *9* — epruvetă.

Tabelul 2

VALORILE TENSIUNILOR MECANICE APLICATE EPRUVETELOR

Oţel	σ_r kgf/mm²	σ kgf/mm²	% σ_r
J-55	60,50	18,26 30,36 42,46	30,18 50,18 70,18
C-75	75,00	22,50 39,08 52,65	30,00 52,10 70,20
N-80	76,10	22,93 38,21 53,82	30,10 50,20 70,70

Distington, specifice studiului coroziunii fisurante sub tensiune mecanică.

Rezultate şi discuţii

S-a urmărit influenţa tensiunii mecanice aplicate, a concentraţiei şi a temperaturii mediului asupra timpului de fracturare a oţelurilor de înaltă rezistenţă mecanică amintite.

a. *Influenţa tensiunii mecanice*

Variaţia timpului de fracturare cu tensiunea mecanică aplicată sau cu % din tensiunea de rupere pentru probele de J—55, C—75 şi, respectiv, N—80 la temperatura de 25°C, este reprezentată în figurile 3, 4 şi 5, iar rezultatele experimentale obţinute sînt redate în tabelul 3.

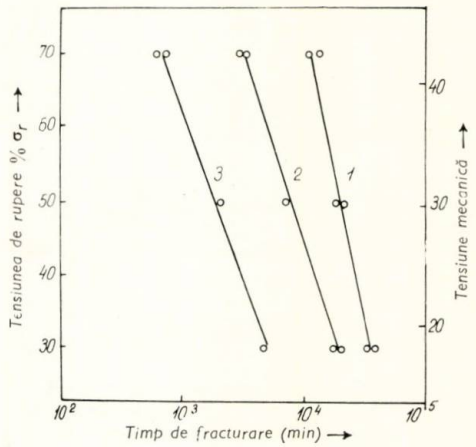


Fig. 3. Variaţia timpului de fracturare cu tensiunea mecanică (kgf/mm²) pentru oţel J—55
1 — HCl 5%; *2* — HCl 15%; *3* — HCl 28%.

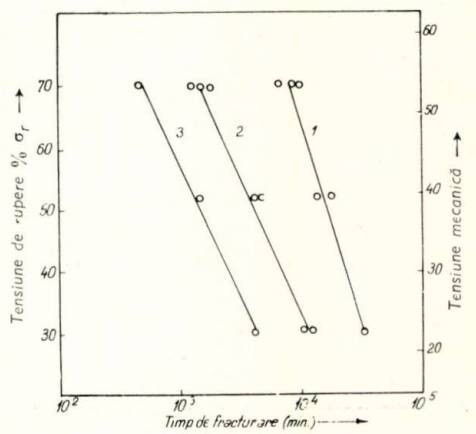


Fig. 4. Variaţia timpului de fracturare cu tensiunea mecanică (kgf/mm²) pentru oţel C—75
1 — HCl 5%; *2* — HCl 15%; *3* — HCl 28%).

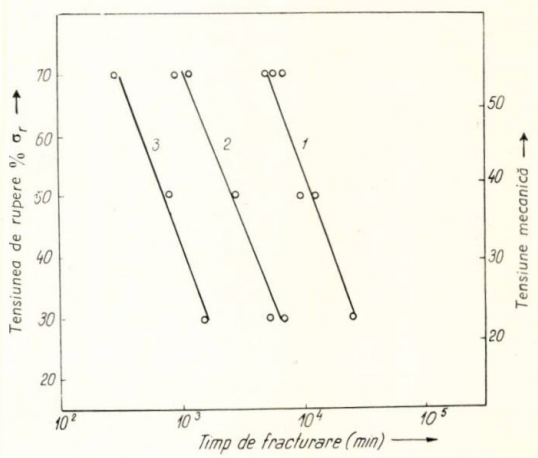


Fig. 5. Variaţia timpului de fracturare cu tensiunea mecanică (kgf/mm²) pentru oţel N—80
1 — HCl 5%; *2* — HCl 15%; *3* — HCl 28%.

Tabelul 3

VARIAȚIA TIMPULUI DE FRACTURARE CU TENSIUNEA MECANICĂ APLICATĂ

	Timp de fracturare, h						t = 25°C		
HCl	5%			15%			28%		
Oțel/% σ_r	30	50	70	30	50	70	30	50	70
J-55	639,60	328,50	184,15	338,05	125,60	54,15	88,25	33,95	11,80
C-75	583,50	281,70	141,95	200,50	74,75	25,80	77,45	25,80	8,30
N-80	480,50	195,87	110,20	105,50	48,75	18,00	27,10	13,45	5,20

Tabelul 4

VARIAȚIA TIMPULUI DE FRACTURARE CU TEMPERATURA MEDIULUI

	Timp de fracturare, h								σ = 70% σ_r			
HCl	5%				15%				28%			
Oțel, t°C	25	50	75	90	25	50	75	90	25	50	75	90
J-55	184,15	28,08	5,12	2,77	54,15	14,10	2,75	1,05	11,80	2,18	0,42	0,25
C-75	141,95	23,50	4,65	1,60	25,80	4,90	1,20	0,55	8,30	1,95	0,35	0,20
N-80	110,20	18,00	3,25	1,50	18,00	3,10	0,65	0,25	5,20	1,22	0,30	0,13

După cum se poate observa atît din figurile amintite, cît și din tabelul 3, viața probei (timpul de fracturare) este cu atît mai scurtă, cu cît tensiunea mecanică aplicată este mai mare. Acest rezultat este confirmat atît de teoria, cît și de practica altor determinări de rezistență la coroziune fisurantă a aliajelor de înaltă rezistență.

Se constată că oțelul N-80 are o rezistență la coroziune fisurantă mai redusă în mediul de HCl, decît oțelurile C-75, și J-55, la toate valorile de tensiune mecanică aplicată pe probă. Se poate, deci, trage concluzia că oțelurile mai înalt rezistente mecanic (σ_r mai ridicat) sînt mai puțin rezistente la coroziune fisurantă sub tensiune în mediul de HCl, indiferent de tensiunea mecanică de alungire aplicată pe probă.

b. *Influența temperaturii mediului*

În figurile 6,7 și 8 este reprezentată variația timpului de fracturare a probelor de oțel J—55, C—75 și, respectiv, N—80 cu temperatura în mediul de HCl. Sarcina pe probe în toate încercările a fost de 70% [8,9] din rezistența la rupere (σ_r) a oțelurilor. Rezultatele experimentale sînt redate în tabelul 4.

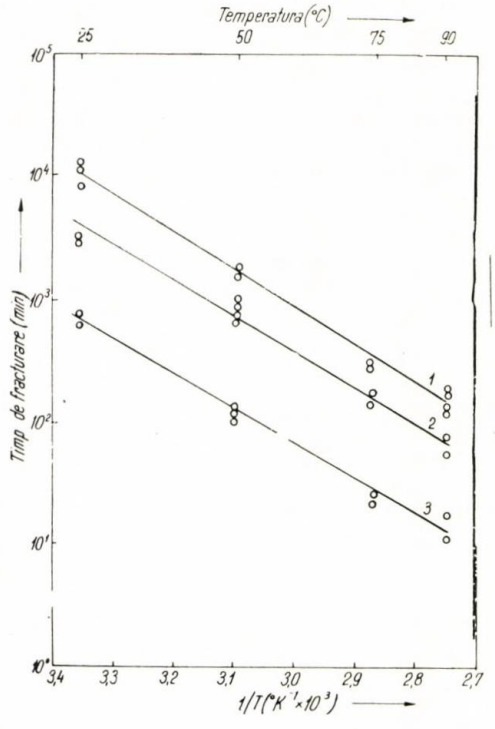


Fig. 6. Variația timpului de fracturare cu temperatura, pentru oțel J—55
1—HCl 5%; *2*—HCl 15%; *3*—HCl 28%.

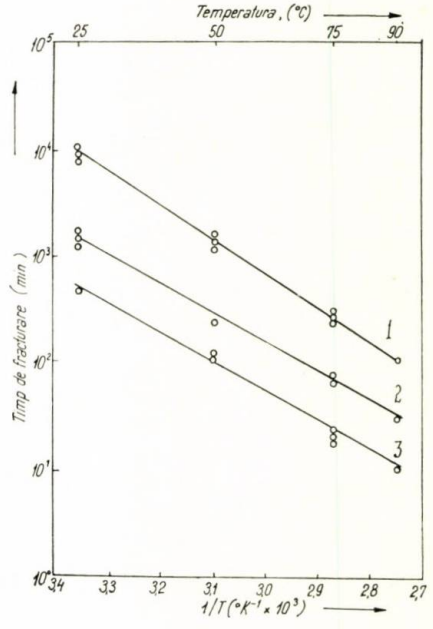


Fig. 7. Variația timpului de fracturare cu temperatura pentru oțel C—75
1—HCl 5%; *2*—HCl 15%; *3*— HCl 28%.

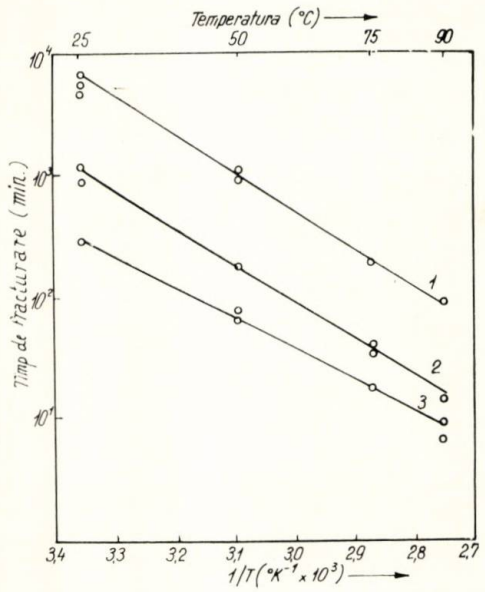


Fig. 8. Variația timpului de fracturare cu temperatura pentru oțel N—80
1—HCl 5%; 2—HCl 15%; 3—HCl 28%.

Se observă că o creștere a temperaturii mediului duce la o micșorare a timpului de fracturare a probelor. De asemenea, se mai poate observa că, la toate temperaturile, rezistența la fracturare a oțelului mai înalt rezistent mecanic (N-80) este mai slabă decît a celorlalte oțeluri de mai joasă rezistență mecanică (C-75 și J-55).

Deci, creșterea temperaturii și a concentrației mediului micșorează timpul de fracturare a oțelului de înaltă rezistență mecanică.

În reprezentările din figurile 6, 7 și 8 este redată de asemenea variația timpului de fracturare în funcție de $1/T$, din care se pot calcula energiile de activare a procesului de coroziune. Adică este prezentat efectul temperaturii în funcție de timpul total de fisurare, deci față de timpul de fracturare (t_f). Timpul de fracturare este dat însă de suma:

$$t_f = t_i + t_p \qquad (1)$$

unde:

t_i este perioada de inițiere a fisurilor;
t_p — perioada de propagare a fisurilor.

Dacă se presupune că nu există perioadă de inițiere atunci t_f poate fi privit a fi invers proporțional cu viteza totală de fisurare. În acest caz, dreptele din figurile 6, 7 și 8 sînt o expresie a ecuației lui Arhenius pentru energia de activare, aplicată la procesul de coroziune fisurantă:

$$\log t_f = \frac{A}{T} + B \qquad (2)$$

unde:

B este constantă; (3)
$A = -E \cdot R$;
E — energia efectivă de activarea procesului de coroziune;
R — constanta universală a gazelor;
T — temperatura absolută.

În cazul proceselor de coroziune sub tensiune, valoarea lui E poate fi definită de ecuația:

$$E = -2{,}303\ R. \frac{\mathrm{d} \log t_f}{\mathrm{d}\ (1/T)} \text{ cal/mol} \qquad (4)$$

sau:

$$E = 2{,}303R \cdot \operatorname{tg} \alpha = 4{,}576\ \operatorname{tg}\alpha \qquad (5)$$

unde $\operatorname{tg}\alpha$ reprezintă panta funcției $t_f = (1/T)$

Pe baza relației (5) s-au calculat valorile energiilor de activare a procesului de coroziune fisurantă sub tensiune a oțelurilor J—55, C—75 și N—80 în HCl 5,15 și 28%. Valorile acestor energii de activare sînt redate în tabelul 5.

Pe baza rezultatelor obținute în calcularea energiei de activare (tabelul 5), se poate trage concluzia că în timpul procesului de coroziune are loc o puternică degajare de hidrogen, și aceasta cu cît concentrația acidului este mai mare și cu cît rezistența la rupere a oțelului este mai ridicată. Procesul de coroziune este, deci, sub controlul reacției de transfer de protoni din mediu spre suprafața metalică. Cu alte cuvinte fracturarea oțelului este mai rapidă cu cît cantitatea de hidrogen (atomi sau protoni) din mediu este mai mare. O cantitate mai mare de protoni va trece spre suprafața metalică, migrînd apoi, sub influența tensiunii mecanice de alungire, spre regiuni

Tabelul 5

ENERGIA DE ACTIVARE A PROCESULUI DE COROZIUNE FISURANTĂ SUB TENSIUNE

Energie de activare, kcal/mol			
Mediu	HCl		
Oțel/conc.	5%	15%	28%
J-55	23,616	22,880	20,916
C-75	22,880	22,147	19,265
N-80	22,147	21,530.	18,761

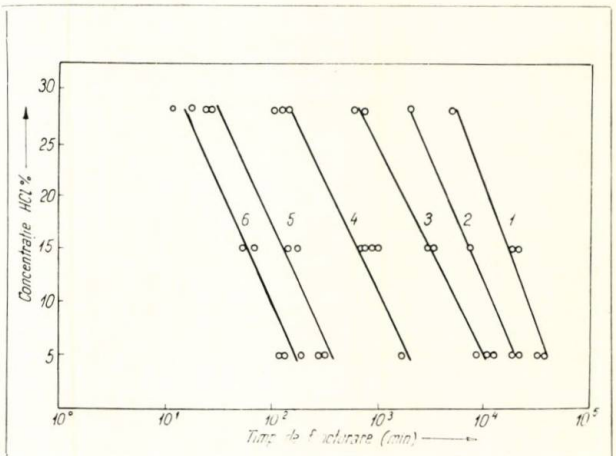


Fig. 9. Variația timpului de fracturare cu concentrația HCl, pentru oțel J—55
1—0,3 σ_r, 25°C; *2*—0,5 σ_r, 25°C; *3*—0,7 σ_r, 25°C; *4*—0,7 σ_r, 50°C; *5*—0,7 σ_r, 75°; *6*—0,7 σ_r, 90°C.

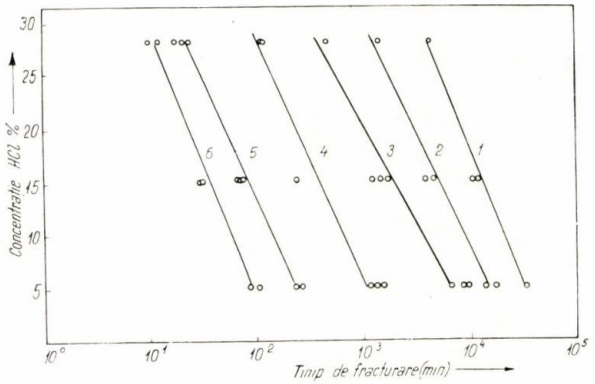


Fig. 10. Variația timpului de fracturare cu concentrația HCl pentru oțel C—75
1—0,3 σ_r, 25°C; *2*—0,5 σ_r, 25°C; *3*—0,7 σ_r, 25°C; *4*—0,7 σ_r, 50°C; *5*—0,7 σ_r, 75°C; *6*—0,7, σ_r, 90°C.

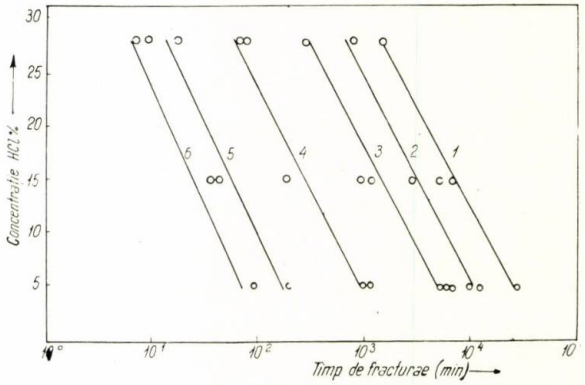


Fig. 11. Variația timpului de fracturare cu concentrația HCl, pentru oțel N—80
1—0,3 σ_r, 25°C; *2*—0,5 σ_r, 25°C; *3*—0,7 σ_r, 25°C; *4*—0,7 σ_r, 50°C; *5* — 0,7 σ_r, 75°C; *6* — 0,7 σ_r, 90°C.

de înaltă tensiune triaxială, prezente în rețeaua metalică, creînd concentratoare de tensiune, care duc la fragilizarea internă a oțelului și în final, sub acțiunea tensiunii mecanice, la fracturarea acestuia.

c. *Influența concentrației de HCl*

Variația timpului de fracturare a probelor de oțel J—55, C—75 și N—80 în funcție de concentrația de HCl la diferite sarcini constante de alungire aplicate probelor și la diferite temperaturi (25, 50, 75 și 90°C) este prezentată în figurile 9, 10 și 11. Rezultatele experimentale sînt redate în tabelul 3 pentru temperatura de 25°C și sarcini de alungire diferite și, respectiv, în tabelul 4, pentru sarcina de alungire aplicată probelor, de 70% σ_r și temperaturi diferite. Se observă că rezistența la fracturare scade liniar odată cu creșterea concentrației acidului, atît atunci cînd temperatura mediului este constantă și sarcina de alungire este diferită, cît și atunci cînd sarcina de alungire este constantă și temperatura este variabilă. De asemenea se observă că susceptibilitatea la fracturare este cu atît mai mare, cu cît rezistența la rupere a oțelului este mai ridicată, la aceleași valori ale concentrației acidului. Astfel, în HCl 5% (25°C și $\sigma = 0{,}7\ \sigma_r$) timpul de fracturare este cu aproximativ 60% mai mare pentru oțelul J—55 decît pentru oțelul N—80, iar în HCl 28% pentru același caz, timpul este de 2,26 ori mai mare.

Concluzii

Pe baza rezultatelor obținute în urma încercărilor de rezistență la fracturare a oțelurilor de înaltă rezistență mecanică în mediu de HCl, se pot trage următoarele concluzii:

— Timpul de fracturare a oțelurilor testate este cu atît mai scăzut cu cît tensiunea mecanică aplicată este mai mare.

— Creșterea concentrației mediului, la valori identice ale tensiunii mecanice aplicate probelor, duce la micșorarea timpului de fracturare a acestora.

— Creșterea temperaturii mediului acid duce la micșorarea timpului de fracturare, la valori identice ale tensiunii mecanice aplicate probelor.

— Creșterea simultană a celor trei factori: concentrația, temperatura mediului acid, tensiunea mecanică aplicată probelor, duce la micșorarea timpului de fracturare a oțelurilor.

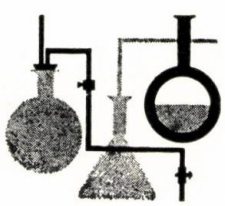
— Oțelurile mai înalt rezistente mecanic (σ_r mai ridicat) sînt mai puțin rezistente la fracturare în mediul acid, pentru aceleași valori ale concentrației, temperaturii și tensiunii mecanice. Ordinea acestei rezistențe la fracturare este: J-55> C-75> N-80

Deci, susceptibilitatea la fracturare în mediu de HCl este cu atît mai mare cu cît rezistența la rupere a oțelurilor este mai ridicată.

— Mecanismul de fracturare a oțelurilor de înaltă rezistență mecanică în mediu de HCl se presupune a se datora reacției de transfer de protoni din mediu spre suprafața metalică, protoni care migrează, probabil, spre regiuni de înaltă tensiune triaxială din rețeaua metalică, creînd concentratoare de tensiune care, sub acțiunea tensiunii mecanice exterioare aplicate, determină fracturarea metalică.

Bibliografie

1. Schuyten, J., Corrosion and Materials Protection, **4**, 1947, p. 13.
2. Wiener, L. C., Corrosion, **17**, 1963, p. 137.
3. Setterlund, R. B., Materials protection, **4**, 1965, p. 27.
4. Pinard, Legry G. și Montouelle, J., Corr. et Anticorr. **17**, 1969, p. 7.
5. Bates, J. F., Loginow, A. W., Corrosion, **20**, 1964, p. 189.
6. Coulter, A. W. și Claiborne, T. S., Materials protection, **7**, nr. 6, 1968, p. 23.
7. Haney, E., G., și colab. Çorrosion, 28, nr. 1, p. 1972, 17.
8. Brophy, A., J. Material Protection, 9, nr. 5, 1974, p. 9.



NICOLAE MOŞESCU
GEORGE KALMUŢCHI
SOFIA BADEA

Determinarea sodiului prin fotometrie de flacără în unele tipuri de catalizatori

D.C. 546.33:543.41

Sodium represents an unwanted impurity in some types of catalysts used in the crude oil processing industry. A comparative study on sodium determination in some catalysts and their supports, carried out by means of flame photometry, the admixture method and the standard curve method has shown that the latter can successfully be applied for sodium determinations at concentrations of 0.25—10 p.p.m. The statistical data obtained agree well with those obtained by spectral methods.

Sodiul constituie o impuritate nedorită în unele tipuri de catalizatori folosiţi în industria de prelucrare a ţiţeiului. Determinarea acestuia constituie deci o problemă importantă. Pentru rezolvarea ei se foloseşte şi fotometria de flacără.

Catalizatorii şi suporţii au o compoziţie complexă şi anume:

Alumina conţine în jur de 98% Al_2O_3 şi impurităţi ca: Na, Si, Mg, Fe, Ti, V, Ca; catalizatorii de platină pe suport de alumină au aceeaşi compoziţie ca alumina dar mai conţin 0,3—0,6% Pt; catalizatorii de Co-Mo conţin 84% Al_2O_3, 4% CoO şi 12% MoO_3; catalizatorii de silicat de aluminiu 13% Al_2O_3, 87% SiO_2 etc.

Din cauza acestei complexităţi a compoziţiei se produc interferenţe de matrice explicate de Dickson şi Johnson [1] prin ionizarea diferită a elementelor în prezenţa altora precum şi interferenţe chimice datorate transferului de electroni şi formării de compuşi refractari la condiţiile din flacără. Aceşti compuşi refractari iau naştere de obicei în prezenţa aluminiului şi a altor anioni din soluţia de analizat şi produc o depresare a emisiei elementului de analizat [1, 2].

Literatura recomandă în cazul unor astfel de substanţe efectuarea determinării sodiului prin îndepărtarea substanţelor interferente [3], prin tamponarea etaloanelor [4], sau prin metoda adaosului [5]. În funcţie de compoziţia probelor, determinarea sodiului se efectuează ţinînd seama de interferenţele existente precum şi de alţi factori.

În prezenta lucrare se studiază comparativ determinarea conţinutului de sodiu din unele tipuri de catalizatori prin metoda adaosului şi metoda curbei etalon.

Aparatură şi reactivi

S-a lucrat cu flamfotometrul SP-900 Unicam, cu o flacără aer/acetilenă în următoarele condiţii:

λ	589 nm
Filtru	4
Fantă	0,03
Bandă	4
Galvo	8/4,5
Amplificare	2/0
Aer	22 pSi
Acetilenă	8 cm

— Balanţă analitică
— Capsulă de platină — Baloane cotate 100 cm^3
— Acid fluorhidric de concentraţie 38%
— Acid percloric concentraţie 70%
— Acid clorhidric 1/1
— Clorură de sodiu
— Apă distilată

Modul de lucru

Pregătirea soluţiilor etalon. Dintr-o cantitate de clorură de sodiu uscată la 105°C se cîntăresc 1,2709 g, se trec cu apă distilată într-un balon cotat de 1 l, şi se aduce la semn obţinîndu-se astfel etalonul primar de concentraţie 500 p.p.m.

Din etalonul primar se prepară o serie de soluţii etalon prin diluare într-un interval de concentraţii cuprins între 0,25—10 p.p.m.

Pregătirea probelor. Substanţele analizate în flacără sînt exclusiv soluţii, iar pentru aducerea catalizatorilor în stare de soluţie, se foloseşte tehnica dezagregării. Mavrodineanu [1] tratează în amănunt această operaţie deosebit de importantă pentru fotometria de flacără.

Probele se mojarează pentru o cît mai bună omogenizare, de preferinţă în mojare de agat.

Se cîntăresc cu balanţa analitică în jur de 0,2—0,5 g direct în capsula de platină. Apoi se umectează cu cîteva picături de apă. Se adaugă 5 cm^3 HF şi 2 cm^3 $HClO_4$.

Dezagregarea se face pe baie de apă sau plită electrică, pînă la apariţia unor vapori albi, cînd se adaugă din nou în aceleaşi cantităţi HF şi $HClO_4$. Se obţine o soluţie clară. Se evaporă pînă la sec pentru îndepărtarea totală a florurii de siliciu. Se reia la cald cu cîteva picături de apă distilată, se adaugă

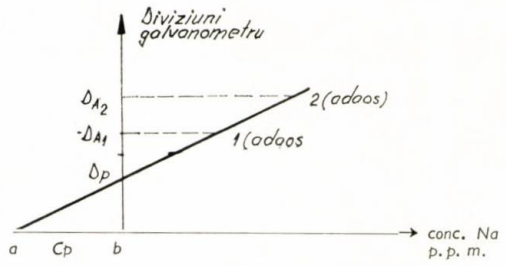


Fig. 1. Aflarea grafică a concentrației

15 cm³ HCl 1/1 și se trece cantitativ în baloane cotate de 100 cm³. Proba astfel obținută se introduce în flamfotometru.

Principiul metodei

Metoda constă în fotometrarea probei de analizat și fotometrarea aceleeași cantități de probă cu două adaosuri binecunoscute din elementul de analizat (sodiul). O condiție a posibilității de aplicare a metodei adaosului este ca cele trei puncte să fie coliniare. Relația de bază în flamfotometrie este $D = KC$, unde:

D reprezintă diviziuni galvanometru;
C — concentrația;
K — panta curbei $D = f(c)$.

Adaosul se face fără modificarea volumului probei, deci: $C_A = C_p + g$,

unde:

C_A este concentrația probei + adaos în p.p.m;
C_p — concentrația probei în p.p.m.;
g — adaosul.

$$\frac{C_p + g}{C_p} = \frac{D_A}{D_p} \quad \text{de unde} \quad C_p = \frac{D_p}{D_A - D_p}\, g \text{ în p.p.m.} \quad (1)$$

Același lucru se poate rezolva și grafic, reprezentînd proba și cele două adaosuri (fig. 1).

Modul de calcul

În cazul metodei curbei etalon se citește pe aparat devierea acului galvanometrului (număr de diviziuni), iar pe curba etalon se citește concentrația corespunzătoare. Aplicînd metoda adaosului se citește devierea acului galvanometrului atît pentru proba ca atare, cît și pentru cele două probe cu adaosuri, concentrația probei se determină grafic (fig. 1) sau folosind relația (1).

Valorile astfel obținute sînt exprimate în p.p.m. Na, pentru a le exprima în procente de Na_2O se utilizează relația (2):

$$Na_2O\ \%\ \text{greutate} = \frac{C_p \cdot 10^{-4} \cdot 100}{A}\, 1{,}348 \times F \quad (2)$$

unde:

A este greutatea probei luată în lucru pentru dezagregare;
C_p — concentrația Na în p.p.m.;
F — factorul de diluție în cazul în care proba ca atare nu se încadrează în scala galvanometrului.

Tabelul 1

REZULTATELE DETERMINĂRII Na DIN UNELE TIPURI DE CATALIZATORI PRIN METODA CURBEI ETALON ȘI METODA ADAOSULUI

Numărul probei	Metoda curbei etalon Na_2O%	Metoda adaosului Na_2O%
1	0,022	—
2	0,026	0,031
3	0,031	—
4	0,011	—
5	0,0095	0,01
6	0,054	—
7	0,042	0,036
8	0,038	0,034

Tabelul 2

Na mg.%	Diviziuni galvanometru	Rezultate
0,1	11,5	$m = 5$
0,2	23	$A_0 = 1{,}74$
0,3	35	$A_1 = 50{,}5$
0,4	47	
0,5	60	$Y = 1{,}74 + 50{,}5\,x$

Tabelul 3

Număr determinări	Y_i Na mg%	$Y_i - m$	$(Y_i - m)^2$	Rezultate
1	3,1	−0,3	0,09	$m = 3{,}4$
2	3,7	+0,3	0,09	$S = \sqrt{\frac{(Y_i - m)^2}{n-1}}$
3	3,3	+0,1	0,01	
4	3,4	—	—	
5	3,8	+0,4	0,16	$S = 0{,}3$

Rezultate și discuții

Metoda adaosului și metoda curbei etalon au fost aplicate la determinarea Na din unele tipuri de catalizatori. În cazul metodei adaosului s-au utilizat probe cu un conținut de 2,5 și 5 p.p.m. Na.

Rezultatele obținute la analizarea unor catalizatori după metodele amintite sînt prezentate în tabelul 1.

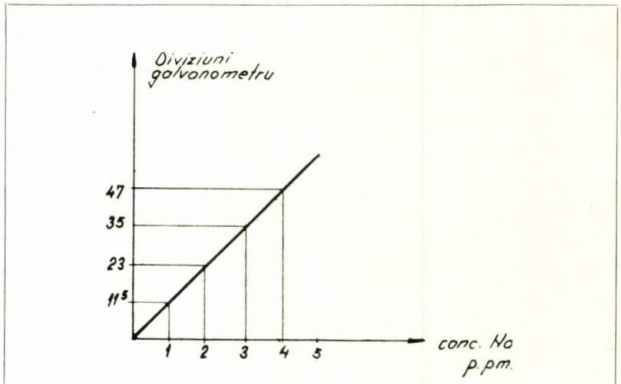


Fig. 2. Curbă de etalonare Na

După cum se observă în tabelul 1 între cele două metode există o bună concordanţă. Astfel şi metoda curbei etalon poate fi utilizată cu multă siguranţă pentru determinarea sodiului. În acest caz se trasează curba etalon cuprinsă între 0,25—10 p.p.m., iar concentraţiile probelor se citesc direct de pe curba de etalonare.

În figura 2 se prezintă curba de etalonare pentru determinarea Na.

Curba de etalonare din figura 2 a fost trasată folosind parametrii ecuaţiei curbei prezentaţi în tabelul 2.

Pe baza studiilor de interferenţă privind influenţa aluminiului la lungimea de undă a sodiului, s-a constatat că la un conţinut de 0,25% alumină în soluţia care constituie proba ca atare determinarea cantităţii de Na se poate face direct pe curba de etalonare. La toate determinările se analizează şi o probă oarbă, care permite dozarea cantităţii de sodiu introdusă eventual cu chimicalele consumate în decursul pregătirii probei. Analiza statistică a metodei de determinare flamfotometrică a sodiului din diverse tipuri de catalizatori este prezentată în tabelul 3.

Din aceste date rezultă că valoarea abaterii standard se încadrează bine în valorile pentru metodele spectrale.

Concluzii

Din studiul comparativ al determinării sodiului din unii catalizatori şi suporţii lor, folosiţi în industria de prelucrare a ţiţeiului, prin metoda adaosului şi metoda curbei etalon rezultă că aceasta din urmă poate fi aplicată cu succes pentru determinări de sodiu la concentraţii de 0,25—10 p.p.m.

Datele statistice arată că metoda se încadrează bine în limitele pentru metodele spectrale.

Bibliografie

1. Mavrodineanu, R., Flame Spectroscopy, Ed. John Wiley, New-York, 1965, p. 159.
2. Willard, H. H., Methodes physiques de l'analyse chimique, Ed. Dunod Paris, 1965, p. 244.
3. Clarck, G. L., The Encyclopedia of Spectroscopy, Ed. Reinhold New-York 1960 pag. 330—370.
4. Dickson, R. şi Johnson, C. M., Applied Spectroscopy, 20 nr. 4, 1966 p. 214.
5. Schuhknecht, W. şi Schinkel, W. H., Chemical Abstracts, nr. 53, 1959, p. 967.

* * *

brevete

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA POLIETILENTEREFTALATULUI CU INALTĂ STABILITATE TEHNICĂ PENTRU PRODUCEREA DE FOLII

BREVET Nr. 57776

Invenţia se referă la un procedeu pentru obţinerea polietilentereftalatului cu înaltă stabilitate termică, destinat prelucrării sub formă de folii, şi este caracterizată prin aceea că efectuează transesterificarea dimetiltereftalatului în prezenţa unui catalizator constituit din acetat de zinc activat cu fluorură dublă de titan şi de potasiu, în proporţie de 0,008% gr. respectiv 0,04 % gr. iar ca stabilizator de catenă în faza de policondensare utilizează tri — (octilfenil) — fosfit, în proporţie de 0,08% gr. faţă de dimetiltereftalat.

Avantajele invenţiei sînt:

— se micşorează durata fazei de transesterificare şi temperatura de lucru respectivă;

— prin activare cu fluorură dublă de titan şi potasiu se micşorează cantitatea de acetat de zinc folosită drept catalizator la transesterificare, ceea ce duce la o puritate înaintată a produsului de transesterificare şi, implicit, la stabilitatea termică a polimerului;

— prin folosirea tri-(octilfenil)- fosfitului se evită procesele de distrucţie termică a polimerului, atît în timpul elaborării lui — ceea ce duce la un produs uniform şi cu grad de alb superior —, cît şi la prelucrarea, prin extrudere, în folii şi la utilizarea acestora în electrotehnică.

Dosar nr. 61962
Data înregistrării: 25.12. 1969
Data publicării: 25.10. 1974

Int. cl.: C 08g, 17/04
Cl.: 39 c, 16
C.Z.U.: 678.7

AUTORI:
Ing. Viorica Stan
Chim. Constantin Moisa
Ing. Dan Mihăiescu
Chim. Aneta Radovici

TITULAR:
Combinatul de fibre sintetice-Iaşi

PROCEDEU DE DESULFURARE TOTALĂ A BIOXIDULUI DE CARBON

BREVET Nr. 57343

Invenţia se referă la un procedeu de desulfurare totală a bioxidului de carbon provenit de la fabricarea norului din calcar şi cocs, în vederea utilizării lui la fabricarea gazului de sinteză.

Procedeul asigură o eliminare totală a sulfului din gazele cu bioxid de carbon, prin spălarea acestora cu soluţie alcalină de bicromat de sodiu, care conţine 20—25% Na_2CO_3/1 şi 10—30% $Na_2Cr_2O_7$/1. După eliminarea prin filtrare a precipitatului de $Cr(OH)_3$, Na_2SO_4 şi sulf coloidal, soluţia se recirculă, iar compuşii organici ai sulfului se elimină într-o a doua treaptă, prin insuflare de gaze inerte în soluţia de potasă rece, în care s-a absorbit CO_2, în vederea concentrării.

Avantajele procedeului, sînt următoarele:

— desulfurarea totală a bioxidului de carbon provenit de la fabricarea varului din calcar şi cocs, făcînd astfel posibilă utilizarea lui la fabricarea gazului de sinteză;

— asigurarea funcţionării instalaţiei fără creşterea cheltuielilor de materiale şi energie aferente căderilor de presiune din sistem;

— pasivizarea foarte bună a instalaţiei după coloana de desulfurare.

Dosar nr. 62.985
Data înregistrării: 04.01. 1970
Data publicării: 15.08. 1974

Int. cl.: C 01 b 31/20
Cl: 26 d, 9/04
121, 31/20
C.Z.U.: 661.97

AUTORI:
Ing. Corneliu Todereanu
Ing. Romulus Oprişor
Ing. Justin Dimitriu

TITULAR
Centrala industrială de produse anorganice - Rîmnicu-Vîlcea

VASILE IOSOF
ȘTEFAN MIHALKA
ELENA COLIOS

Dozarea Cu, Pb, Zn din produsele miniere prin spectrofotometrie de absorbție atomică

D.C. 543.42:546.56:546.815:546.47

The paper presents a proper methodology for the dosing of Cu, Pb and Zn from ores and mining products.
Taking into account the large range of contents 0,01-60% per element, there were elaborated new technics of work on sample types either varying the quantities we are dealing with or using less sensible spectral lines.

Dezvoltarea extracției și a preparării substanțelor minerale utile pune în fața chimiștilor analiști sarcina perfecționării continue a metodelor de analiză aplicate la determinarea elementelor în materii prime minerale. Cerințele față de aceste metode sînt: operativitate și rapiditate, posibilitatea determinării simultane a mai multor elemente, sensibilitate și precizie ridicată, preț de cost redus.

Metodele chimice și polarografice, practicate în mod curent în scopul de mai sus, nu satisfac, sau satisfac parțial aceste cerințe.

Spectrofotometria de absorbție atomică, care în ultimii ani a căpătat o mare răspîndire, în analiza produselor miniere, în lumea întreagă, prezintă avantaje incontestabile față de metodele analitice practicate în mod curent. În primul rînd, procedeul experimental este foarte simplu, rezumîndu-se la solubilizarea probei. Din soluția obținută se pot doza elementele în cauză, fără să fie necesare separări. Metoda este practic lipsită de interferențe spectrale, și foarte puțin influențată de interferențe chimice; sensibilitatea determinărilor este foarte mare, de ordinul p.p.m. sau chiar mai mare, iar precizia este în general de ordinul a 2—3%. Viteza de execuție mare, este un avantaj la analizele de serie. Procesul de analiză se pretează foarte bine la automatizare.

Pornind de la aceste avantaje, și de la necesitatea urmăririi operative a comportării elementelor utile în procesul de preparare a minereurilor, în lucrarea de față ne-am propus elaborarea unei metode de determinare a Cu, Pb și Zn din minereuri și din produsele lor de preparare, prin spectrofotometrie de absorbție atomică.

★

Dată fiind sensibilitatea mare de dozare a acestor elemente, lipsa practică a interferențelor, precum și posibilitatea relativ ușoară de trecere în soluție a probelor [1—12], spectrofotometria de absorbție atomică se pretează la determinarea acestor elemente în condiții avantajoase.

În S.U.A., Canada și în Australia [13] metoda este aplicată la prospecțiuni geologice, și la controlul analitic al instalațiilor de preparare.

T r e n t și S l a w i n [23], dozează cuprul după separare, prin extracție, a complexului dat de APDC, în metil-izobutilcetonă. Sensibilitatea dozării este mai mare în solvenți organici.

Conform metodei S t r a s h e i m si al [21], 0,5 g minereu se dezagregă cu amestec de $HF+HNO_3$, timp de 40 min. Se separă insolubilul, soluția se diluează la 250 ml și se analizează direct. După părerea autorilor, solubilizarea cu $H_2SO_4+HNO_3$ sau cu $HCl+HNO_3$ este mai puțin eficientă. Eroarea determinării în domeniul 1—30 mg/ml este sub 2%.

Pentru dozarea Cu, Pb și Zn, F a r r a r [9], dezagregă proba cu amestec de $HCl + HNO_3$. Elementele se determină direct din soluție, față de standarde sintetice. Rezultatele sînt comparate cu cele obținute prin alte metode de analiză.

B a j o v [5], efectuează dozarea Pb din minereuri. Proba (0,2—0,5 g) se dezagregă cu amestec de $HCl + HNO_3$, se diluează la 100 ml și se măsoară direct. Se obțin rezultate mai scăzute în prezența Sb, Ti și B. Sensibilitatea este de 0,25 mg/ml, cu un coeficient de variație de 2%.

Determinarea Zn este descrisă în lucrarea [13]. Dezagregarea se efectuează cu acizi minerali, al căror exces scade absorbția cu 10%. Prezența Al, Mo. Mn, Cu, Pb în concentrație de 50 mg/ml, scade valoarea semnalului cu 30%. Un adaos de 5 mg/ml La sau 2,5 mg/ml Ca suprimă influența elementelor jenante.

Dozarea Zn din silicați este efectuată de T h a m p s o n [22]. 200 mg probă se dezagregă cu $HF + HNO_3 + HCl$, se reia la 100 ml cu HCl 0,2 N și se determină Zn direct, cu o eroare de 5%.

După cum rezultă din aceste lucrări, dozarea Cu, Pb, Zn din minereuri și din produsele asemănătoare se poate realiza relativ ușor, cu performanțe ridicate. Dezagregarea se efectuează de obicei cu amestecuri de acizi minerali, iar soluția obținută se analizează

Tabelul 1

Concentrația Cu µg/ml	Soluții conținînd numai Cu ε				Soluții conținînd cantități egale de Cu, Pb, Zn ε			
5	0,097	0,105	0,097	0,100	0,100	0,105	0,097	0,103
15	0,270	0,280	0,275	0,270	0,275	0,280	0,260	0,280
30	0,490	0,495	0,480	0,480	0,490	0,490	0,475	0,490

Tabelul 2

Concentrația Pb µg/ml	Soluții conținînd numai Pb ε				Soluții conținînd cantități egale de Cu, Pb, Zn ε			
5	0,033	0,032	0,035	0,035	0,033	0,033	0,035	0,035
15	0,095	0,095	0,100	0,105	0,095	0,097	0,095	0,105
20	0,150	0,147	0,150	0,148	0,151	0,150	0,147	0,151
30	0,182	0,183	0,182	0,190	0,182	0,182	0,187	0,195
40	0,280	0,276	0,284	0,280	0,280	0,281	0,277	0,282
60	0,395	0,390	0,397	0,399	0,395	0,390	0,397	0,389

direct. Influența altor elemente prezente nu se raportează. Standardizarea se realizează față de etaloane sintetice, pregătite din săruri sau metale pure.

Rezultate experimentale

În vederea elaborării metodei de dozare a Cu, Pb, Zn din produsele miniere au fost selecționate o serie de probe reprezentative de minereu, concentrat de Pb, Cu, Zn, pirită și steril care reprezintă întreaga gamă de conținuturi. Stabilirea conținuturilor acestor elemente, în probe, a fost realizată anterior prin analize polarografice, complexometrice și gravimetrice.

Reactivi

— acid clorhidric $d = 1{,}19$
— acid clorhidric $= 2$ M
— acid azotic $d = 1{,}48$
— soluție etalon de cupru, 1 mg/ml în HCl 2 M
— soluție etalon de plumb, 1 mg/ml în HCl 2 M
— soluție etalon de zinc, 1 mg/ml în HCl 2 M

Aparatură: În toate determinările s-a folosit un spectrofotometru de absorbție atomică UNICAM SP 90.

Stabilirea condițiilor optime de lucru pentru dozarea Cu. Din soluția etalon de Cu s-au pregătit etaloane de concentrație 5, 15 și 30 µg/ml Cu în HCl 2 M, care au fost măsurate în condițiile de mai jos:

Sursa spectrală de rezonanță	lampă de Cu
Lungimea de undă	3248 Å
Curentul anodic	5 mA
Bec lat,	1 = 10 cm
Gaz combustibil, acetilenă,	0,9 l/min
Gaz suport, aer,	4,0 l/min
Lățimea fantei	0,1 mm

Valorile densităților optice măsurate sînt prezentate în tabelul 1, iar curba de calibrare în figura 1.

Din datele tabelului și din curba de calibrare rezultă că domeniul optim de lucru se extinde pînă la 20—25 µg/ml Cu, perfect concordant cu datele din literatură. Valorile găsite pentru etaloane conținînd cele trei elemente, analizate în vederea studierii efectului între elemente, nu diferă de valorile obținute pe soluții pure. Se poate considera deci, că Pb și Zn prezent nu influențează rezultatele determinărilor de Cu.

Stabilirea condițiilor optime pentru dozarea Pb. Din soluția etalon s-a pregătit o scară de etaloane, avînd concentrații de 5, 15, 20, 30, 40 și 60 µg/ml Pb

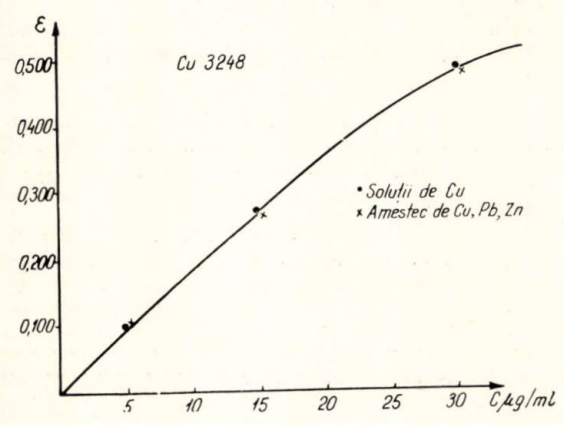


Fig. 1.

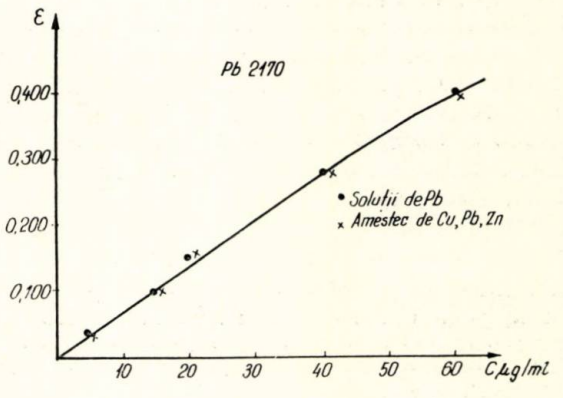


Fig. 2.

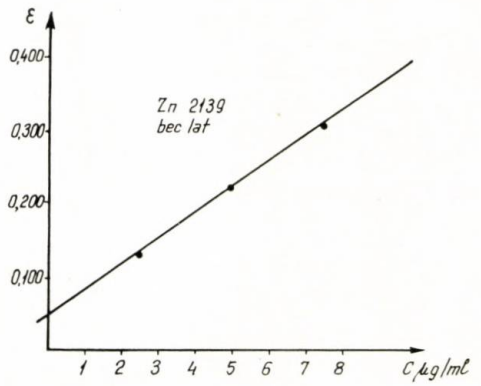


Fig. 3.

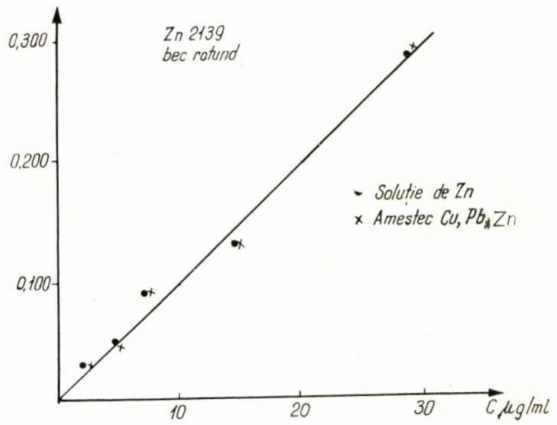


Fig. 4.

în HCl 2 M; precum și o altă scară cu concentrații identice conținînd cantități de Cu și Zn egale cu cantitatea de Pb. Citirile au fost făcute în următoarele condiții:

Sursa spectrală de rezonanță	lampă de Pb
Lungimea de undă	2170 Å
Curentul anodic	6 MA
Bec lat,	1 = 10 cm
Gaz combustibil, acetilenă,	0,9 1/min
Gaz suport, aer,	4,0 1/min
Lățimea fantei	0,1 mm

Densitățile optice citite sînt prezentate în tabelul 2, iar curba de calibrare în figura 2.

Rezultatele arată o linearitate a curbei de calibrare pînă la 40 µg/ml, ceea ce reprezintă domeniul optim de lucru. Prezența Cu și Zn nu exercită influențe considerabile asupra dozării Pb.

Stabilirea condițiilor optime pentru dozarea Zn. Avînd în vedere sensibilitatea foarte mare a dozării zincului, s-au pregătit etaloane mai diluate, avînd concentrații de 2,5, 5,0 și 7,5 µg/ml Zn în HCl 2 M, măsurîndu-le în următoarele condiții:

Sursa spectrală de rezonanță	lampă de Zn
Lungimea de undă	2139 Å
Curent anodic	12 mA
Bec lat	1 = 10 cm
Gaz combustibil, acetilenă	0,9 1/min
Gaz suport, aer,	4,o 1/min
Lățimea fantei	0,4 mm

Rezultatele măsurătorilor sînt prezentate în tabelul 3, iar curba de calibrare în figura 3.

Domeniul optim de lucru merge pînă la 5—6 µg/ml. Deoarece sensibilitatea dozării zincului este foarte mare, peste necesitățile determinărilor în produsele miniere, s-a căutat reducerea sensibilității prin folosirea unui bec rotund tip Neker. Păstrînd restul condițiilor de lucru neschimbate, s-au analizat soluții conținînd numai Zn, precum și soluții conținînd cantități egale de Cu, Pb și Zn. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 4, iar curba de calibrare în figura 4.

Față de becul lat, se constată o scădere a sensibilității de 4—5 ori. Domeniul liniar se menține pînă la maximum 30 µg/ml. Nu se constată interferențe din partea altor elemente prezente.

Dozarea Cu, Pb, Zn *din minereuri, concentrate de pirită și sterile.* Ținînd cont de constatările făcute la fixarea condițiilor optime de lucru, pentru analiza acestor produse se recomandă următoarea metodă.

Se cîntăresc 0,5 g din minereu sau 1,0 g din pirite și sterile, se umectează cu puțină apă, se adaugă 7—10 ml HNO_3 $d = 1,43$ și se ține la rece pînă la terminarea degajării vaporilor nitroși, apoi se evaporă la sec. Se reia de 2 ori cu HCl $d = 1,19$ la sec, se adaugă 20—30 ml HCl 2 M, se fierbe, se răcește și se aduce soluția la 100 ml cu HCl 2 M.

După depunerea insolubilului (eventual după filtrarea acestuia) soluția se aspiră direct și se determină toate trei elementele în condițiile descrise anterior pentru fiecare element în parte. Rezultatele obținute, comparativ cu cele date prin metoda polarografică, sînt prezentate în tabelele 5, 6, și 7.

Tabelul 3

Concentrația Zn µg/ml	Soluția conținînd numai Zn ε			
2,5	0,135	0,155	0,128	0,130
5,0	0,225	0,225	0,223	0,225
7,5	0,310	0,310	0,300	0,310

Tabelul 4

Concentrația Zn µg/ml	Soluții conținînd numai Zn ε			Soluții conținînd cantități egale de Cu, Pb, Zn ε		
2,5	0,035	0,030	0,025	0,025	0,030	0,032
5,0	0,045	0,055	0,045	0,045	0,045	0,055
7,5	0,095	0,090	0,090	0,095	0,092	0,090
15,0	0,125	0,130	0,125	0,125	0,130	0,127

Tabelul 5

Specificație	Cu % polarografic	AAS*	Pb% polarografic	AAS	Zn% polarografic	AAS
Steril nr. 1	0,03	0,020	0,13	0,11	0,15	0,15
nr. 2	0,04	0,025	0,12	0,065	0,22	0,22
nr. 3	0,04	0,025	0,08	0,080	0,16	0,17
nr. 4	0,03	0,030	0,08	0,080	0,10	0,10
nr. 5	0,03	0,022	0,07	0,090	0,17	0,18
nr. 6	0,02	0,012	0,07	0,050	0,11	0,10
Observații :	Etalon sintetic Extensie de scală 1 x		Etalon sintetic		Etalon sintetic	

Tabelul 6

Specificație	Cu% polarografic	AAS	Pb % polarografic	AAS	Zn % polarografic	AAS
Original nr. 1	0,06	0,050	0,80	0,80	1,86	1,95
nr. 2	0,08	0,085	1,48	1,40	2,14	2,10
nr. 3	0,23	0,27	1,72	1,68	2,40	2,37
nr. 4	0,27	0,27	0,87	0,84	1,00	1,03
nr. 5	0,44	0,41	1,19	1,06	2,33	2,30
nr. 6	0,48	0,48	0,97	0,84	1,04	0,99
Observații :	Etalon sintetic		Etalon sintetic		Etalon natural diluție 1 :5 în HCl 2 M	

Tabelul 7

Specificație	Cu% polarografic	AAS	Pb% polarografic	AAS	Zn% polarografic	AAS
Concentrat pirită nr. 1	0,05	0,04	0,16	0,17	0,39	0,42
nr. 2	0,08	0,09	0,09	0,10	0,35	0,37
nr. 3	0,16	0,14	0,30	0,32	0,62	0,68
nr. 4	0,19	0,15	0,20	0,23	0,97	0,93
nr. 5	0,21	0,19	0,61	0,59	1,22	1,29
Observații :	Etalon sintetic		Etalon sintetic		Etalon sintetic diluție 1:2 în HCl 2 M	

Tabelul 8

Specificație	Cu% polarografic	AAS	Pb% gravimetric	AAS	Zn% complexo- metric	AAS
Concentrat Pb nr. 1	8,90	8,90	27,64	27,00	4,17	4,50
nr. 2	7,45	7,40	20,96	20,50	6,44	6,62
nr. 3	6,43	6,40	49,94	49,50	5,02	5,00
nr. 4	2,05	2,00	60,56	61,02	4,07	4,05
nr. 5	12,21	12,07	20,46	20,10	5,70	5,65
nr. 6	2,87	2,73	47,50	47,50	2,88	2,80
Observații :	λ = 2179 Å Fanta 0,4 mm Etalon natural		λ = 2614 Å Fanta 0,2 mm Etalon natural Extensie de scală 2 x		Etalon natural	

Tabelul 9

Specificație	Cu% polarografic	AAS	Pb% polarografic	AAS	Zn% complexo- metric	AAS
Concentrat Zn nr. 1	1,36 ↔ 1,28		1,78 ↔ 1,90		42,40 ↔ 42,08	
nr. 2	0,22	0,24	0,31	0,32	42,50	42,90
nr. 3	0,50	0,53	0,88	0,90	46,00	46,00
nr. 4	0,18	0,20	0,32	0,32	46,20	46,00
nr. 5	0,67	0,69	1,02	1,00	50,48	51,00
nr. 6	1,37	1,26	0,82	0,95	47,60	47,20
Observații	Etalon natural		Etalon sintetic		Etalon natural diluție 1 :50	

Tabelul 10

Specificație	Cu% gravimetric	AAS	Pb% polarografic	AAS	Zn% polarografic	AAS
Concentrat Cu nr. 1	18,42	18,40	3,64	3,56	5,36	5,40
nr. 2	19,79	20,00	2,92	3,06	4,54	4,30
Observații :	Etalon sintetic Diluție 1:10		Etalon sintetic		Etalon sintetic	

Dozare Cu, Pb, Zn *din concentrate de plumb.* Conținutul acestor elemente în concentratele de plumb, variază în limite foarte largi: Cu între 2—12%; Pb între 20—60%, Zn între 3—6%, ceea ce impune cîntăriri de 0,2 g. De asemenea este necesar să se lucreze cu alte linii spectrale de rezonanță, cu sensibilitate mult mai scăzută. Modificările survenite în condițiile de lucru sînt prezentate, pentru fiecare element, în tabelele 5—9, (la observații).

Din cauza prezenței plumbului în cantitate mare, la dezagregarea probei este necesar un tratament diferit. Proba cîntărită se tratează la rece cu 7—10 ml HNO_3 d = 1,43, și după degajarea vaporilor nitroși se evaporă la sec. Se adaugă 1—2 ml $HClO_4$, pentru solubilizarea sulfatului de plumb, și se evaporă la vapori albicioși. Se reia la cald cu HCl 2 M și se aduce cantitativ într-un balon cotat de 250 ml. Soluțiile se analizează în condițiile prezentate în tabelul 8, în care sînt prezentate și rezultatele obținute prin alte metode de analiză.

Dozarea Cu, Pb, Zn *din concentrate de zinc.* 0,2 g probă se dezagregă în condițiile descrise la analiza minereurilor, iar soluțiile obținute se analizează în condițiile standard, prezentate la stabilirea condițiilor optime de lucru. Rezultatele obținute, comparativ cu alte metode, sînt ilustrate în tabelul 9.

Dozarea Cu, Pb, Zn *din concentrate de cupru.* Se lucrează pe 0,2 g probă. Dezagregarea și condițiile de lucru sînt identice cu cele folosite la analiza minereurilor. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 10.

Discuții. Varietatea mare a probelor de analizat precum și gama foarte întinsă a conținuturilor nu permite elaborarea unei metode standard, pentru toate produsele. Ținînd cont de aceasta s-au elaborat diferite metode pe tipuri de probă, iar variațiile de conținuturi s-au compensat prin mărirea sau micșorarea cantității probei, prin diluări, sau prin folosirea liniilor spectrale mai puțin sensibile.

Mersul analizelor este foarte simplu, necesitînd doar o operație de dezagregare fără a fi necesare operații de separare, ceea ce scurtează considerabil durata analizelor și duce la economie de reactivi.

Etalonarea este posibilă cu ajutorul soluțiilor sintetice realizate din metale sau săruri de metale pure. Rezultate mai bune se pot obține pe baza etaloanelor naturale, cu o gamă largă de conținuturi.

Rezultatele determinărilor prin absorbție atomică prezintă o coincidență foarte bună cu datele obținute prin alte metode de analiză.

Performanțele metodei elaborate, depășesc performanțele metodelor practicate în prezent, din toate punctele de vedere. Se prezintă pentru ilustrarea

acestei afirmații, cîteva performanțe, comparativ cu cele ale metodei polarografice:

	Polarografic	Absorbție atomică
Sensibilitatea, %	0,02—0,03	0,01
Densitate optică cores punzătoare		0,044 Cu 0,040 Pb 0,100 Zn
Eroarea de reproductibilitate % în domeniul 0,01—60%	5—7	0,67—0,96 Cu 0,29—2,70 Pb 0,24—4,12 Zn
Viteza de execuție elem/om/schimb	75	120
Prețul de cost lei/element	8,00	1,55
Nivel de execuție	mediu	mediu

Concluzii

Lucrarea de față a avut ca scop elaborarea unei metode de analiză prin spectrofotometrie de absorbție atomică a Cu, Pb, Zn din produsele miniere, cu performanțe superioare metodelor utilizate în mod curent pînă în prezent (polarografie). Principalul motiv, care a impus aceste cercetări a fost insuficienta precizie a metodelor actuale, în determinarea conținuturilor mici de elemente, existente în unele produse miniere (pirită, sterile) fapt care conduce la evaluarea eronată a indicilor tehnico-economici a instalațiilor de preparare a minereurilor.

Pe baza rezultatelor experimentale obținute, se poate afirma, că metodele elaborate pot fi aplicate cu succes la dozarea Cu, Pb, Zn din toate produsele miniere, pentru întreaga gamă de concentrații întîlnite în practică. Performanțele metodelor propuse în această lucrare sînt superioare metodelor utilizate în prezent. Ele pot fi aplicate în laboratoarele care analizează produse miniere și care dispun de spectrofotometre de absorbție atomică.

Bibliografie

1. Allan, J. E., Spectrochim Acta, **17**, 1961, p. 467.
2. Allan, J. E., Analyst, **86**, 1961, p. 530.
3. Angino, E. E. and Billings, G. K., Atomic Absorbtion Spectroscopy in geology. Methods in geochemistry and geophysics. vol. 7, Pergamon Press, Oxford, 1967.
4. Atomic Absorbtion Analytical Methods. Evans Electroselenium England, **1**, 1964.
5. Bajov, A., Jurnal Analiticeskoi Himii, **2**, 1968, p. 1 640.
6. Belt, C. B., Econ. geol., **59**, 1964, p. 240.
7. Dagnall, R. M. and West, S. T., Talanta, **11**, 1964, p. 1 563
8. Elwell, W. T. and Gidley, I. A. F., Atomic Absortion Spectrophotometry. Pergamon Press, Oxford, 1967.
9. Farrar, B. Atomic Absorbtion Newsletter, **4**, 1965, p. 325.
10. Gatehouse, B. M. and Willis, J. B., Spectrochim Acta, **17**, 1966, p. 710.
11. Gidley, J. A. F. and Jones, J. T., Analyst, **85**, 1960.
12. Kinson, K. and Belcher, C. B., Anal. Chim. Acta, **31**, 1964, p. 180.
13. Langmuyr, F. J. and Paus, P. E., Atomic Absorbtion Newslleter, **7**, 1968, p. 103.
14. Mc. Pherson, G. L., Atomic Absorbtion Newslleter, **4**, 1965, p. 186.
15. Nagura Masato and Jida Tindro, Bunschi Kagaku **17**, 1968, p. 1 513.
16. * * * Perkin-Elmer Corp (Editor); Atomic Absorbtion Newslleter, **6**, 1962, p. 6.
17. * * * Perkin-Elmer; Analytical Methods for atomic Absorbtion Spectrophotometry. Instruction Methods book for Perkin-Elmer Instruments. Norvalk, 1964.
18. Platte, J. A. and Marcy, V. M., Atomic Absorbtion Newslleter, **4**, 1965, p. 289.
19. Roginson, J. W., Atomic Absorbtion Spectroscopy. Arnold, London, 1966.
20. Slawin, W., Atomic Absorbtion Newsletter, **4**, 1965, p. 243.
21. Strasheim, A., Strelow, F. W. E. and Buttler, L. R. P,. J. S. African Chem. Inst. **13**, 1969, p. 73.
22. Thompson, A. J., Spectrovision, **20**, 1968, p. 7.
23. Trent, D. J. and Slawin, W., Atomic Absorbtion Newsletter, **3**, 1964, p. 118.

* * *

brevete

PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA PE CALE USCATĂ A SULFATULUI TRIBAZIC DE PLUMB MODIFICAT
BREVET Nr. 57732

Invenția se referă la un procedeu de obținere pe cale uscată a sulfatului tribazic de plumb modificat, avînd formula: 3 $PbO.PbSO_4$n-PbOPb$(R.COOH)_2$, în care $n = 1 \ldots 4$ și care este folosit ca stabilizator în industria de prelucrare a P.V.C.

Procedeul constă în reacția dintre sulfatul tribazic de plumb și săpunurile bazice de plumb în mediu de plastifiant, în prezență de stearat de aluminiu, la o temperatură de 60—70°C.

Sulfatul tribazic de plumb modificat, obținut conform procedeului descris, este un stabilizator de înaltă eficacitate, care conferă amestecului de PVC o bună stabilitate la căldură și lumină, caracteristici fizico-mecanice ridicate și o curgere bună. De asemenea, asigură condiții de lucru cu toxicitate redusă în industria de prelucrare a PVC.

Dosar nr. 61274
Data înregistrării: 15.10. 1969
Data publicării: 25.04. 1974
(51) Int. Cl.: Co7 f. 7/24
(52) Cl.: 120,26/03
(53) C.Z U.: 35.16.00

AUTORI:
Ing. Teodor Wexler
Chim. Dan Cornilescu
Ing. Ștefan Manea
Ing. Ștefan Mohai
Ing. Marin Radu

TITULAR:
Întreprinderea de medicamente — București.

PROCEDEU DE OBȚINERE A 2-BROMPENTANULUI
BREVET Nr. 57953

Invenția se referă la un procedeu de obținere a 2-brompentanului prin adiția acidului bromhidric la *n*-pentenă.

Procedeul utilizează o soluție apoasă de acid bromhidric cu concentrația de 63%, format în mediu de reacție din bromură de sodiu și acid sulfuric, reacția avînd loc în raport molar *n*-pentenă: acid bromhidric de 1:3, la temperatura de 20°C, timp de 20 ore. Se formează 2-brompentanul, care apoi se purifică prin spălare cu apă și distilare la un vid de 300 mm Hg.

Procedeul prezintă următoarele avantaje:

— se obțin randamente ridicate într-un timp relativ scurt;

— produsul finit are o puritate avansată, liber de alți izomeri monobromurați ai pentanului;

— se evită extracția stratului apos cu solvenți;

— purificarea se face după o tehnologie simplă, prin spălarea produsului bromurat cu apă și distilare la un vid de 300 mm Hg.

Dosar nr. 69597
Data înregistrării: 31.01. 1972
Data publicării: 07.11. 1974
Int. Cl.
C 07 C 17/08;
C 07 C 19/00
Cl: 12.0, 2/01
C.Z.U.: 661.7 547/2/9

AUTORI:
Ing. Ștefan Bibian Cilianu
Ing. Theofania Ionescu Năsui
Chim. Lidia Dimofte Popescu

TITULAR:
Întreprinderea de medicamente „TERAPIA" — Cluj-Napoca

GRIGORE TĂUTU

Determinarea fotocolorimetrică a iodului, iodatului și periodatului utilizînd 2,6-diclorfenoldihidroindofenolul

D.C. 543.41:546.15

The determination was made at a wavelength $\lambda = 530$ nm, the optimum *p*H for the determination was 2—3.5 and the photometry was carried out after 3—5 minutes. The 2,6—dichlorephenol-dihydroindophenol was obtained from a solution of 0.1% 2,6—dichlorephenol-indophenol in acetone and ethylic alcohol (1:1), slightly acidulated with hydrochloric acid and passed over a reduction column with cadmium granules.

Determinarea fotocolorimetrică a iodului, iodatului și periodatului se bazează pe reacția redox dintre acești oxidanți și 2,6-diclorfenoldihidroindofenolul care duce la formarea 2,6-diclorfenolindofenolului, un compus de culoare roșie violetă care are maximul de absorbție la o lungime de undă de 530 nm. Spectrul de absorbție a celor doi compuși este trecut în figura 1.

Studiul spectrofotometric al reacției 2,6-diclorfenoldihidroindofenolului cu iodul, iodatul și periodatul, în cazul în care reducătorul este în exces, arată că se formează 2,6-diclorfenolindofenol, raportul molar de combinare reducător-oxidant este 1 : 1 în cazul iodului, 3 : 1 în cazul iodatului și 4 : 1 în cazul periodatului [1]. Aceste constatări au fost folosite la determinarea fotocolorimetrică a iodului, iodatului și periodatului utilizîndu-se exces mare de reducător (s-a adăugat o cantitate dublă față de cea calculată).

Pentru determinarea colorimetrică a iodului a fost folosită reacția iodului cu amidonul [2—9], extracția iodului în solvenți organici, ca: eter, cloroform, tetraclorură de carbon [10—16], formarea compusului I_3^- [17—20], reacția cu naftilamina [21], cu amestec de hidroxilamină și acid sulfanilic [22], cu Albastru Variamin [23] și cu *o*-toluidină [24].

Iodatul și periodatul se determină fotocolorimetric la fel ca iodul, înainte de determinare reducîndu-se la iod prin adaos de iodură și acidulare [25].

În figura 2 se arată influența *p*H-ului asupra formării culorii, de unde se poate vedea că între *p*H = 2—3,5 valoarea extincției este constantă, iar la *p*H mai acid stabilitatea în timp este mai mică, colorantul descompunîndu-se în timp. La *p*H mai mare de 4,5 colorantul își schimbă compoziția [26] el fiind și un indicator acidobazic cu interval de viraj 4,5—6. *p*H-ul optim de determinare este 2—3,5.

La *p*H = 3 a fost studiată formarea culorii și schimbarea extincției în timp. După cum se vede din figura 3, culoarea se formează rapid. După 2—3 min extincția atinge valoarea maximă. Extincția scade apoi lent, scăderea devenind apreciabilă după 15 min. De aceea se recomandă ca fotometrarea să se facă în primele 3—5 min.

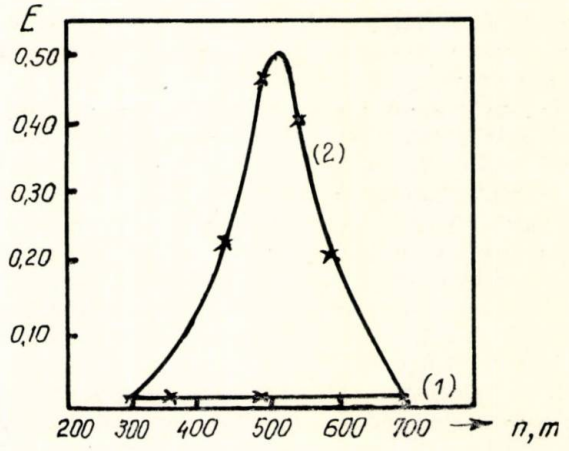


Fig. 1. Spectrul de absorbție al 2,6-diclorfenoldihidroindofenolului [1] și al 2,6-diclorfenolindofenolului [2].

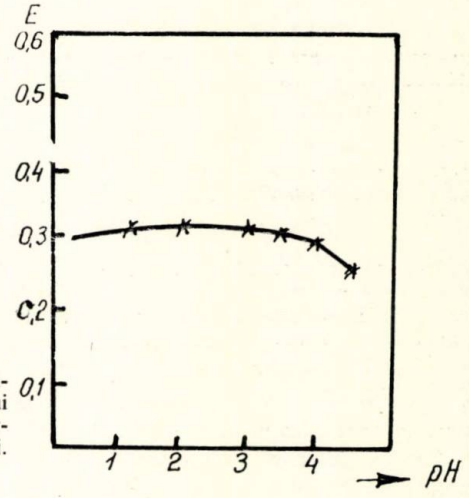


Fig. 2. Influența *p*H-ului asupra formării culorii.

Compusul colorat 2,6-diclorfenolindofenolul rezultat din reacția de oxidare este ușor extractabil din soluție apoasă cu cloroform, extincția în acest caz fiind foarte stabilă în timp. Măsurătorile efectuate pentru determinarea oxidanților de mai sus în soluție

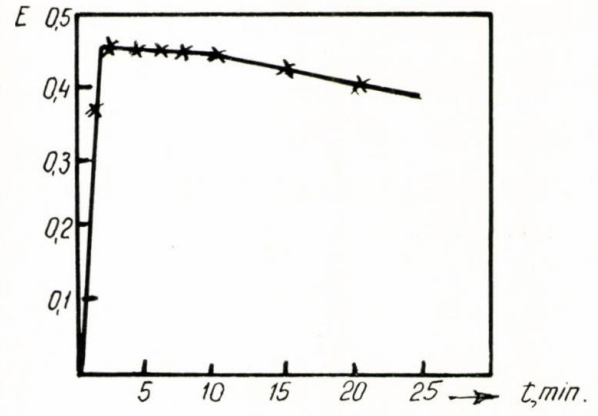


Fig. 3. Stabilitatea în timp a extincției la pH = 3.

apoasă, au dovedit că precizia rezultatelor este satisfăcătoare, astfel încît extracția în cloroform a compusului colorat nu este absolut necesară.

Reactivi și aparatură

— Soluție apoasă de iod cu iodură de potasiu ce conține 25,58 μg iod/ml.

— Soluție apoasă de iodat de potasiu ce conține 5,83 μg IO_3^-/ml.

— Soluție aposă de periodat de potasiu ce conține 4,77 μgIO_4^-/ml.

— Acid acetic soluție 0,5 *n*.

— Acid clorhidric soluție 1N.

— Acetonă p.a.

— Alcool etilic p.a.

— 2,6-diclorfenoldihidroindofenol soluție 0,1% preparată astfel: se cîntăresc la balanța analitică 0,1 g 2,6-diclorfenolindofenol, se dizolvă într-un amestec de 50 ml alcool etilic și 50 ml acetonă. Se adaugă 6 ml acid clorhidric 1N și se trece soluția peste coloana de reducere cu cadmiu, de cîteva ori pînă la dispariția completă a culorii violete. Reactivul se folosește direct de pe coloană.

Pentru fiecare serie de măsurători se folosește reactiv proaspăt preparat. Coloana de reducere cu cadmiu (capacitate circa 125—150 ml) înainte de utilizare se tratează cu acid clorhidric 1N, se spală cu apă distilată, apoi cu alcool.

Cadmiu granule p.a.

— Fotocolorimetru FEK-M.

Efectuarea determinărilor

Într-un balon cotat de 25 ml se iau 5—10 ml soluție de iod ce conține 25,58 μg iod/ml. Se adaugă 2 ml acid acetic 0,5 N și 2,5 ml reactiv direct de pe coloana de reducere. După 3—5 min se duce la cotă cu apă distilată și se fotometrează, folosind cuva de 20 mm grosime, filtru verde (λ = 530 nm) față de o soluție martor ce conține aceeași reactivi cu proba de analizat, exceptînd soluțiile de iod.

Pentru determinarea iodatului se iau în baloane cotate de 25 ml 7—13 ml soluție de iodat ce conține 5,23 μg IO_3^-, se adaugă 2 ml acid acetic 0,5 N și 2,5 ml reactiv. Apoi se face fotometrarea la fel ca în cazul determinării iodului.

În cazul determinării periodatului se iau 3—12 ml soluție de periodat ce conține 4,77 μg/ml, în baloane cotate de 25 ml, se adaugă 2 ml acid acetic 0,5N și 2,5 ml reactiv. Fotometrarea se face la fel ca în cazul determinării iodului. Rezultatele măsurătorilor sînt cuprinse în tabelele 1, 2, 3.

Rezultatele din tabelele 1, 2, 3, au fost prelucrate statistic folosind tehnica de calcul indicată de Silberg, Crișan, Baiulescu, Ciurea [27].

Din calcul au rezultat următoarele expresii pentru:

— funcțiile de determinare cele mai probabile;

$$\overline{C_i} = -0{,}018 + 20{,}838 \cdot \overline{E_i} \quad (\overline{C_i} = \mu g\ I_2/ml); \tag{1}$$

$$\overline{C_i} = -0{,}181 + 111{,}39 \cdot \overline{E_i} \quad (\overline{C_i} = \mu g\ IO_3^-/25\ ml); \tag{2}$$

$$\overline{C_i} = 0{,}545 + 119{,}84 \cdot \overline{E_i} \quad (\overline{C_i} = \mu g\ IO_4^-/25\ ml); \tag{3}$$

— funcțiile ce definesc banda de dispersie a rezultatelor în cazul determinării fotocolorimetrice a iodului, a iodatului și a periodatului:

$$\overline{C_i}_{\text{sup.}} = 0{,}076 + 20{,}838 \cdot \overline{E_i} \quad (\overline{C_i} = \mu g\ I_2/ml); \tag{4}$$

$$\overline{C_i}_{\text{inf.}} = -0{,}112 + 20{,}838 \cdot \overline{E_i} \quad (\overline{C_i} = \mu g\ I_2/ml); \tag{5}$$

$$\overline{C_i}_{\text{sup.}} = 0{,}261 + 111{,}39 \cdot \overline{E_i} \quad (\overline{C_i} = \mu g\ IO_3^-/25\ ml); \tag{6}$$

$$\overline{C_i}_{\text{inf.}} = -0{,}623 + 111{,}39 \cdot \overline{E_i} \quad (\overline{C_i} = \mu g\ IO_3^-/25\ ml); \tag{7}$$

$$\overline{C_i}_{\text{sup.}} = 1{,}01 + 119{,}84 \cdot \overline{E_i} \quad (\overline{C_i} = \mu g\ IO_4^-/25\ ml); \tag{8}$$

$$\overline{C_i}_{\text{inf.}} = -0{,}08 + 119{,}84 \cdot \overline{E_i} \quad (\overline{C_i} = \mu g\ IO_4^-/25\ ml); \tag{9}$$

— funcțiile practice de determinare în cazul iodului, iodatului și periodatului:

$$C_i = 20{,}69 \cdot \overline{E_i} \quad (E_{\lambda I_2} = 6120\ mol^{-1}\ cm^{-1}); \tag{10}$$

$$C_i = 110{,}97 \cdot \overline{E_i} \quad (E_{\lambda IO_3^-} = 19690\ mol^{-1}\ cm^{-1}); \tag{11}$$

$$C_i = 121{,}68 \cdot \overline{E_i} \quad (E_{\lambda IO_4^-} = 19820\ mol^{-1}\ cm^{-1}). \tag{12}$$

Dreptele de etalonare cele mai probabile pentru determinarea fotocolorimetrică a iodului, iodatului și periodatului sînt redate în figurile 4, 5, 6.

Parametrii statistici calculați pentru măsurătorile din tabelele 1, 2, 3, sînt cuprinși în tabelele 4, 5, 6.

Pe baza parametrilor statistici din tabelele 4, 5, 6, și cu ajutorul relației:

$$t_{\text{exp.}} = \frac{|C_i - \overline{C_i}|}{\overline{Sc_i}} \leqslant t_{QK} \tag{13}$$

în care C_i este funcția practică de determinare și $\overline{C_i}$ este funcția de determinare cea mai probabilă în cazul determinării iodului, iodatului și periodatului.

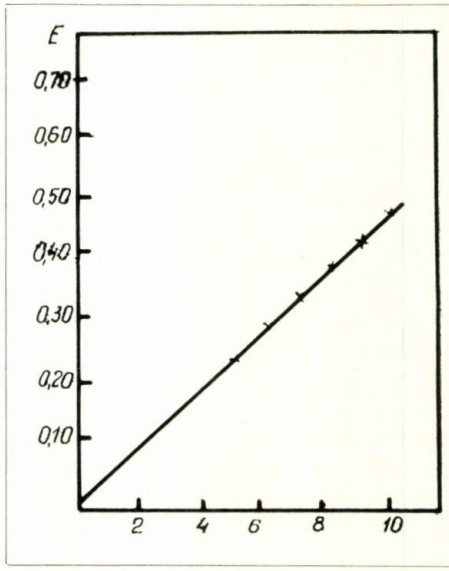


Fig. 4. Dreapta de etalonare pentru determinarea fotocolorimetrică a iodului.

Tabelul 1

MĂSURĂTORILE PENTRU DETERMINAREA FOTOCOLORIMETRICĂ A IODULUI

Nr. crt.	C_i µg I_2/ml luat	Extincția E_i			Extincția medie $\overline{E_i}$	$\overline{C_i}$ µg I_2/ml găsit	Diferența $C_i - \overline{C_i}$	Er. %
		1	2	3				
1	5,080	0,243	0,249	0,249	0,247	5,128	+0,048	+0,96
2	6,096	0,294	0,291	0,297	0,294	6,108	+0,012	+0,50
3	7,112	0,345	0,341	0,343	0,343	7,138	+0,026	+0,37
4	8,128	0,390	0,388	0,394	0,391	8,130	+0,002	+0,02
5	9,144	0,435	0,440	0,439	0,438	9,117	—0,027	—0,30
6	10,160	0,482	0,488	0,485	0,485	10,088	—0,072	—0,72

Tabelul 2

MĂSURĂTORILE PENTRU DETERMINAREA FOTOCOLORIMETRICĂ A IODATULUI

Nr. crt.	C_i µg IO_3^-/25 ml luat	Extincția E_i			Extincția medie $\overline{E_i}$	$\overline{C_i}$ µg IO_3^-/25 ml găsit	Diferența $C_i - \overline{C_i}$	Er. %
		1	2	3				
1	40,81	0,362	0,368	0,365	0,365	40,47	—0,34	—0,83
2	46,64	0,421	0,423	0,416	0,420	46,60	—0,04	—0,09
3	52,47	0,472	0,479	0,474	0,475	52,73	+0,26	+0,50
4	58,30	0,524	0,521	0,521	0,522	57,96	—0,34	—0,60
5	64,13	0,579	0,582	0,582	0,581	64,54	+0,41	+0,64
6	69,96	0,629	0,633	0,631	0,631	70,11	+0,15	+0,21
7	75,59	0,676	0,678	0,680	0,678	75,14	—0,45	—0,60

Tabelul 3

MĂSURĂTORILE PENTRU DETERMINAREA FOTOCOLORIMETRICĂ A PERIODATULUI

Nr. crt.	C_i µg IO_4^-/25 ml luat	Extincția E_i			Extincția medie $\overline{E_i}$	$\overline{C_i}$ µg IO_4^-/25 ml găsit	Diferența $C_i - \overline{C_i}$	Er. %
		1	2	3				
1	14,32	0,112	0,118	0,115	0,115	14,33	+0,01	+0,07
2	19,09	0,153	0,151	0,158	0,154	19,00	—0,09	—0,47
3	28,64	0,237	0,230	0,235	0,234	28,59	—0,05	—0,18
4	38,18	0,318	0,314	0,313	0,315	38,29	+0,11	+0,30
5	42,96	0,356	0,359	0,359	0,358	43,44	+0,48	+1,10
6	47,73	0,395	0,391	0,393	0,393	47,64	—0,09	—0,19
7	52,50	0,437	0,432	0,433	0,434	52,56	+0,06	+0,10
8	57,28	0,470	0,450	0.471	0,472	56,56	+0,28	+0,50

Tabelul 4

PARAMETRI STATISTICI PENTRU DETERMINAREA FOTOCOLORIMETRICĂ A IODULUI

Nr. crt.	C_i µg I_2/ml	$S_{E_{ij}}$	$S_{\overline{E_i}}$	
1	5,080	$3,46 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$	
2	6,096	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$1,73 \cdot 10^{-3}$	$\overline{S_{\overline{E}_i}} = 1,64 \cdot 10^{-3}$
3	7,112	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,15 \cdot 10^{-3}$	
4	8,128	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$1,73 \cdot 10^{-3}$	$\overline{S_{\overline{C}_i}} = 0,034$
5	9,144	$2,64 \cdot 10^{-3}$	$1,52 \cdot 10^{-3}$	
6	10,160	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$1,73 \cdot 10^{-3}$	

Tabelul 5

PARAMETRI STATISTICI PENTRU DETERMINAREA FOTOCOLORIMETRICĂ A IODATULUI

Nr. crt.	C_i µg IO^-/25 ml	$S_{E_{ij}}$	$S_{\overline{E_i}}$	
1	40,81	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$1,73 \cdot 10^{-3}$	
2	46,64	$3,31 \cdot 10^{-3}$	$1,91 \cdot 10^{-3}$	
3	52,47	$3,60 \cdot 10^{-3}$	$2,08 \cdot 10^{-3}$	$\overline{S_{\overline{E}_i}} = 1,56 \cdot 10^{-3}$
4	58,30	$2,64 \cdot 10^{-3}$	$1,52 \cdot 10^{-3}$	
5	64,13	$1,73 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$\overline{S_{\overline{C}_i}} = 0,172$
6	69,96	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$1,15 \cdot 10^{-3}$	
7	75,79	$2,64 \cdot 10^{-3}$	$1,52 \cdot 10^{-3}$	

Tabelul 6

PARAMETRI STATISTICI PENTRU DETERMINAREA FOTOCOLORIMETRICĂ A PERIODATULUI

Nr. crt.	C_i µg IO_4^-/25 ml	$S_{E_{ij}}$	$S_{\bar{E}_i}$	
1	14,32	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$1,73 \cdot 10^{-3}$	
2	19,09	$3,31 \cdot 10^{-3}$	$1,91 \cdot 10^{-3}$	$\bar{S}_{\bar{E}_i} = 1,55 \cdot 10^{-3}$
3	28,64	$3,60 \cdot 10^{-3}$	$2,08 \cdot 10^{-3}$	
4	38,18	$2,64 \cdot 10^{-3}$	$1,52 \cdot 10^{-3}$	$\bar{S}_{C_i} = 0,19$
5	42,96	$1,73 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	
6	47,13	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$1,15 \cdot 10^{-3}$	
7	52,50	$2,64 \cdot 10^{-3}$	$1,52 \cdot 10^{-3}$	
8	57,28	$2,64 \cdot 10^{-3}$	$1,52 \cdot 10^{-3}$	

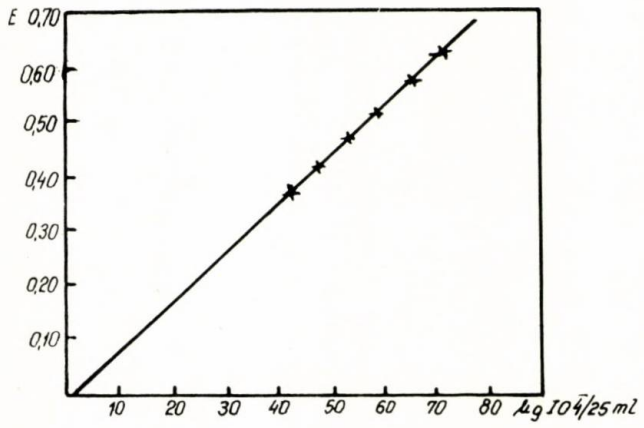


Fig. 5. Dreapta de etalonare pentru determinarea fotocolorimetrică a iodatului.

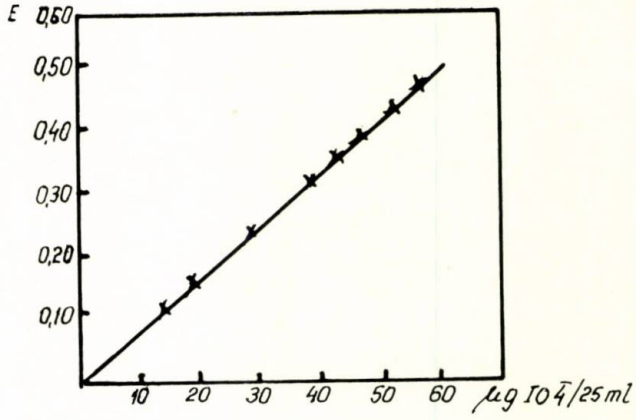


Fig. 6. Dreapta de etalonare pentru determinarea fotocolorimetrică a periodatului.

S-au făcut următoarele verificări: dacă între ordonata la origine a dreptei de determinare cea mai probabilă şi ordonata la origine a dreptei practice de determinare există o deosebire semnificativă sau întîmplătoare pentru $E_i = 0$ $Q = 0,05$, $K = 2$, $t_{QK} = 4,30$

$$t_{exp.} \quad (I_2) = \frac{0,018}{0,034} = 0,5 < 4,30$$

$$t_{exp.} \ (IO_3^-) = \frac{0,188}{0,172} = 1,0 < 4,30$$

$$t_{exp.} \ (IO_4^-) = \frac{0,545}{0,19} = 2,0 < 4,30$$

calculul indică că deosebirea este numai întîmplătoare. Dacă expresia (13) îşi păstrează valabilitatea şi pentru valoarea maximă a diferenţei $|C_i - \bar{C}_i|$ din şirul de măsurători:

$$t_{exp.} \quad (I_2) = \frac{0,072}{0,034} = 2,10 < 4,30$$

$$t_{exp.} \ (IO_3^-) = \frac{0,45}{0,172} = 2,70 < 4,30$$

$$t_{exp.} \ (IO_4^-) = \frac{0,48}{0,19} = 2,5 < 4,30$$

Rezultatele experimentale dovedesc că determinarea fotocolorimetrică a iodului, iodatului şi periodatului cu 2,6-diclorfenoldihidroindofenolul se face cu bună precizie şi permite determinarea unor cantităţi de ordinul a µg substanţă / ml.

Determinarea fotocolorimetrică a iodului, iodatului şi periodatului utilizînd 2,6-diclorfenoldihidroindofenolul nu este deranjată de prezenţa unor anioni şi cationi, cum ar fi: Cl^-, Br^-, I^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, $CH_3—COO^-$, în schimb anionii şi cationii oxidanţi sau reducători cum sînt: CrO_4^{2-}, BrO_3^-, NO_2^-, ClO_3^-, Fe^{3+}, Ce^{4+}, Pb^{4+}, Cl_2, Br_2, SO_3^{2-}, Ti^{3+}, împiedică determinarea, oxidanţii aducînd erori în plus, iar reducătorii erori în minus.

Bibliografie

1. Tăutu, G., Contribuţii la studiul unor reacţii redox ale unor oxidanţi oxiaminici cu acid ascorbic şi 2,6-diclorfenoldihidroindofenol şi aplicaţiile lor analitice. Teză de doctorat. Fac. de Chimie Cluj, 1974.
2. Grange, M., C.R. **33**, 1851, p. 627.
3. Groos, G. W., Wood, L. K. şi Hargune, J. S. Mc., Anal. Chem. **20**, 1948, p. 900.
4. Wodard, H. O., Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **6**, 1974, p. 33.
5. Huston, F. G., Anal. Chem. **22**, 1950, p. 493.
6. Lambert, J. L., Anal. Chem. **23**, 1951, p. 1 247, 1 251.
7. Yutema, L. F. şi Fleming, T., Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **11**, 1939, p. 375.
8. Simerl, L. E. şi Browning, B. L., Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **11**, 1939, p. 125.
9. Rundle, R. E. şi French, D., J. Am. Chem. Soc. **65**, 1943, p. 558.
10. Overnson, T. C. J. şi Rees, W. T., Anal. Chim. Acta. **5**, 1951, p. 123.
11. Cheesman, G. H. şi Allen, K. W., Anal. Chim. Acta. **5**, 1951, p. 119.
12. Meerburg, A., Ph. Ch. **130**, 1927, p. 105.
13. Stefens, W., Angew. Ch. **39**, 1926, p. 1 098.
14. Hickethier, C. F., A. Jakobuci, Fr. **67**, 1925/26, p. 131.
15. Mc. Clendon, J. F., Pr. Soc. Exp. Bil. Med. **24**, 1927, p. 398.
16. Os, D. Von, Pharm, Weekbl. **54**, 1970, p. 350.
17. Custer, J. J. şi Natelson, S., Anal. Chem. **21**, 1949, p. 1 005.
18. Siedell, A., J. Biol. Chem. **3**, 1907, p. 391.
19. Shahrokh, B. K. şi Chesbro, R. M., Anal. Chem. **21**, 1949, p. 1 003.
20. Brode, W. R., J. Am. Chem. Soc. **48**, 1926, p. 1 877.
21. Endres, G. şi Kaufmann, L., Bioz. **243**, 1936, p. 147.
22. Endres, G. şi Kaufmann, L., Bioz. **243**, 1936, p. 144.
23. Erdey, L. şi Szabadvary, F., Acta. Chim. Acad. Sci. Hung, **8**, 1956, p. 191.
24. Johanson, J. K., Anal. Chem. **28**, 1956, p. 1 475.
25. Sendroy, J. şi Alving, A. S., J. Biol. Chem. **142**, 1942, p. 159.
26. Eröss, K., Suehla, şi Erdey, L., Analyt. Chim. Acta. **31**, 1964, p. 246.
27. Silberg, I., Crisan, I. A., Baiulescu, C. şi Ciurea, I. C. Metode fizice de analiză în chimia analitică vol. 6, C D.I.C.P. Bucureşti 1970.

ELISABETA BULAC
ANTOANETA DĂESCU
MATEI BĂSCEANU

Determinarea zincului în prezența aluminiului, fierului, calciului și magneziului

D.C. 543.244.6:546.47

A method for zinc determination in the presence of calcium, magnesium, iron and aluminium by titration with a complexone solution is suggested.
Iron and aluminium are marked with triethanolamine.
Zinc is indirectly titrated after demasking with 2—3 dimercaptopropan-1-01 and titrate the liberated complexone with magnesium sulphate.
The method is quick does not require special equipment and the results, thus obtained ranged within the limits of allowable errors.

Literatura de specialitate recomandă multe metode gravimetrice, spectrofotometrice și altele, pentru determinarea zincului în diverse condiții.

În lucrarea de față se prezintă modul de lucru pentru determinarea zincului depus sub formă de acetat de zinc pe un suport de cărbune. În compoziția produsului de analizat, se mai află calciu, magneziu, fier și aluminiu sub formă de impurități.

Separarea zincului prin metode gravimetrice [1—4], sau extragerea cu diverși solvenți în urma reacției cu ditizonă sau alți reactivi [5—7], implică operații laborioase, care durează mult și sînt foarte pretențioase.

O metodă care ar părea cea mai indicată și care a fost folosită și de către noi, este cea care utilizează ca agent de complexare cianura de potasiu [8]. Zincul se extrage cantitativ împreună cu celelalte elemente cu o soluție de acid clorhidric, se adaugă o soluție titrată, în exces, de complexon III, și se titrează excesul cu o soluție de sulfat de magneziu în prezență de eriocrom T.

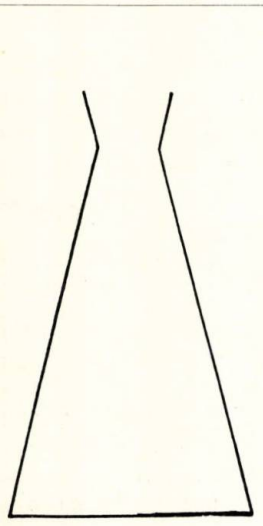


Fig. 1

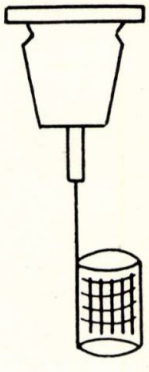


Fig. 2

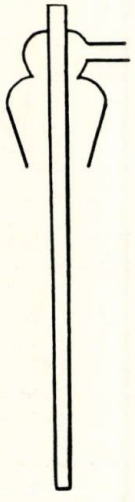


Fig. 3

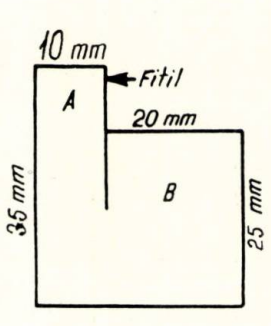


Fig. 4

În continuare se adaugă o soluție de cianură de potasiu care va decomplexa zincul iar complexonul pus în libertate se va titra cu sulfat de magneziu.

Metoda este relativ simplă, destul de accesibilă și precisă, însă prezintă dezavantajul că folosirea cianurii de potasiu datorită toxicității ridică probleme.

Din această cauză s-a recurs la înlocuirea decomplexantului, cu 2,3-dimercaptopropanol [9—11]; iar pentru aducerea în soluție s-a folosit procedeul combustiei Schoniger [12].

Aparatura și reactivii

Instalația pentru combustie Schoniger conform anexei nr. 1
- biurete, baghete și ustensile pentru titrare.
- trietanolamină
- complexon V (D.T.P.A.) soluție, 0,01 M
- hidroxid de sodiu, soluție 2 M
- soluție tampon *p*H 10 (70 g NH_4Cl + 570 cm^3 NH_4OH, completat cu apă distilată pînă la 1000 cm^3)
- sulfat de magneziu soluție 0,01 M
- indicator negru eriocrom T
- 2,3-dimercaptopropanol, soluție alcoolică 10%
- azotat de sodiu, cristale și soluție saturată
- acid clorhidric 1 N

Modul de lucru

Se cîntăresc în balanță analitică circa 0,02 g probă fin mojarată, se amestecă cu 2—3 cristale azotat de sodiu, se înfășoară în hîrtia de filtru în așa fel ca să rămînă fitilul liber, se introduce în coșulețul de platină (fig. 5), se umezește cu cîteva picături de soluție saturată de azotat de sodiu și se usucă în etuvă la 105°C. După uscare se aprinde fitilul și se introduce în flaconul Erlenmeyer, pentru combustie (fig. 6).

În flacon se mai găsesc 25 cm^3 acid clorhidric 1 N pentru dizolvarea produșilor de ardere.

După ardere se scutură bine soluția pentru completa dizolvare a produșilor de ardere și se aduce cantitativ într-un flacon de titrare. Se adaugă 2 ml trietanolamină și soluția de complexon V în exces. Se aduce la pH=10 cu hidroxid de sodiu 2 M și se adaugă 2 cm³ soluție tampon. Se titrează excesul de complexon cu sulfat de magneziu în prezență de eriocrom T.

Se adaugă apoi 2 cm³ soluție 10% de 2,3-dimercaptopropanol, pentru decomplexarea zincului și se titrează în continuare complexonul pus în libertate tot cu sulfat de magneziu în prezență de negru eriocrom T.

Conținutul de zinc se calculează după formula:

$$Zn\,\% = \frac{0{,}0006538 \cdot N \cdot F \cdot 100}{a}$$

unde:

N reprezintă cm³ soluție 0,01 M sulfat de magneziu folosiți la titrarea complexonului pus în libertate prin decomplexare cu 2,3 dimercaptopropanol;

F — factorul soluției de sulfat de magneziu;

a — g probă luată în lucru.

1 cm³ soluție 0,01 M, complexon V corespunde la 0,0006538 g Zn.

Rezultate și discuții

Pentru verificarea rezultatelor s-au adoptat două metode:

— pornind de la amestecuri sintetice preparate în laborator;

Fig. 5

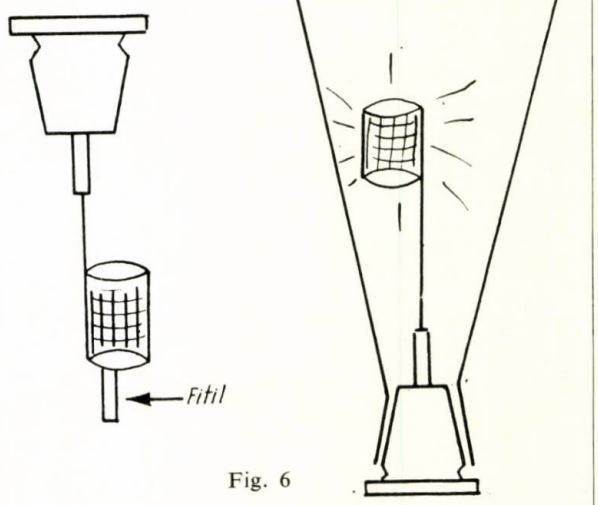


Fig. 6

— analizînd același produs prin metoda propusă și prin metoda decomplexării cu cianură. Rezultatele obținute prin acest procedeu fiind concordate n-au mai fost redate.

Lucrînd pe amestecuri sintetice, sînt urmărite rezultatele care au fost obținute astfel: variind conținutul de zinc în limitele care ne interesau și menținînd conținutul celorlalte elemente constant (tabelul 1); menținînd conținutul de zinc constant la o valoare relativ medie și variind concentrația celorlalte ele-

Tabelul 1

INFLUENȚA VARIAȚIEI CONȚINUTULUI DE ZINC LA ACEEAȘI CONCENTRAȚIE DE Ca, Mg, Al și Fe

Zn, mg	Ca, mg	Mg, mg	Al, mg	Fe, mg	X_i	$\bar{X}$	$A - X_i$	$\frac{E_m}{\frac{f^2}{n(n-1)}}$
0,73	0,8	0,24	1,92	0,02	0,79 0,77 0,74	0,77	−0,06 −0,04 −0,01	0,03
1,46	0,8	0,24	1,92	0,02	1,54 1,55 1,52	1,54	−0,08 −0,09 −0,06	0,054
2,19	0,8	0,24	1,92	0,02	2,31 2,28 2,26	2,28	−0,12 −0,09 −0,07	0,065
2,91	0,8	0,24	1,92	0,02	2,88 2,87 2,85	2,87	0,03 0,04 0,06	0,028
3,64	0,8	0,24	1,92	0,02	3,58 3,56 3,60	3,58	0,06 0,08 0,04	0,044
4,37	0,8	0,24	1,92	0,02	4,45 4,42 4,47	4,45	−0,08 −0,05 −0,10	0,0055
5,10	0,8	0,24	1,92	0,02	5,05 5,03 5,08	5,05	0,05 0,07 0,02	0,036

Tabelul 2

INFLUENȚA VARIAȚIEI CONCENTRAȚIEI IMPURITĂȚILOR LA ACELAȘI CONȚINUT DE ZINC

Zn, mg A	Ca	Mg	Al	Fe	X_i	$\overline{X}$	$A - X_i$	$\frac{E_m}{\frac{f^2}{n(n-1)}}$
3,64	0,8	0,24	1,92	0,02	3,58 3,56 3,60	3,58	0,06 0,08 0,04	0,043
3,64	1,2	0,48	1,92	0,02	3,58 3,61 3,54	3,58	0,06 0,03 0,10	0,051
3,64	1,6	0,84	1,92	0,02	3,57 3,60 3,55	3,57	0,07 0,04 0,09	0,052
3,64	2,00	0,72	1,92	0,02	3,65 3,65 3,58	3,59	0,05 0,10 0,06	0,052
3,64	2,4	0,96	1,92	0,02	3,63 3,61 3,57	3,60	0,01 0,03 0,07	0,032
3,64	0,8	0,24	2,30	0,02	3,57 3,62 3,55	3,58	0,07 0,02 0,09	0,047

mente în jurul valorii care de obicei se găsește în produsele de analizat (tabelul 2).

Din tabelul 1 reiese că lucrînd cu o concentrație de 0,73—5,10 mg zinc în probă și menținînd concentrația impurităților constantă eroarea rezultatelor se situează în limite admise de o metodă volumetrică.

Același lucru se poate observa din tabelul 2 în care lucrînd cu aceeași concentrație de zinc (3,64 mg) și schimbînd concentrația impurităților în jurul valorii medii, rezultatele obținute sînt de asemenea acceptabile.

Deoarece fierul este elementul care jenează cel mai mult în ambele cazuri, s-a lucrat cu un adaos de fier în concentrația maximă ce se poate găsi în probele de analizat.

S-a recurs la folosirea acidului dietilentriasinpentaacetic (complexon V, D.T.P.A.), ca reactiv de complexare în locul sării disodice a acidului etilendiaminotetraacetic (complexon III, E.D.T.A.), deoarece complexonul de zinc, rezultat are o constantă de stabilitate mai mare, așa cum reiese din tabelul 3 [13].

Tabelul 3

LOGARITMII CONSTANTELOR DE STABILITATE ALE COMPLECȘILOR DE Ca, Mg, și Zn cu E.D.T.A. și D.T.P.A.

	Ca	Mg	Zn
E.D.T.A.	10,70	8,69	16,26
D.T.P.A.	10,70	9,02	18,14

Concluzii

Această metodă prezintă următoarele avantaje:

— Este accesibilă oricărui laborator, deoarece nu implică o aparatură și reactivi speciali;

— Rezultatele obținute se situează în limita erorilor admisibile;

— Determinările pot fi executate de personal cu pregătire medie;

— Față de metoda cu cianură prezintă marele avantaj că elimină efectul toxicității.

Bibliografie

1. Charlot, G. și Bezier D., Analyse quantitative minerale, Masson et Cie, Editurs, Paris, 1955, p. 742.
2. Kress, K. E., Anal. Chem., **30**, 1958, p. 432.
3. Stewart, J. A. și Bartlet, Y. S., Anal. Chem. **30**, 1958, p. 404.
4. Reboul, P., Chim Analytique, **43**, 1961, p. 408.
5. Marple, L., Thomas, Matsuyama, G. și Burdett, W. L. Anal. Chem. **30**, 1958, p. 937.
6. Kagi Hr. J. și Vallee, L. B., Anal. Chem., **30**, 1958, p. 1951.
7. Sandell, E. B., Colorimetric determination of traces of metals, Interscience Publishers Inc. New York, 1959, p. 941.
8. Pribil, R., Complexonii în chimia analitică, Ed. tehnică, București, 1961, p. 342, 348.
9. Pribil, R., Complexonii în chimia analitică, Ed. tehnică, București, 1961, p. 352.
10. Fisher, W., Journal of the Institute of Petroleum, **48**, 1952, p. 290.
11. West, T. S., Complexometry With EDTA and related reagents, BDH 1969, p. 116.
12. Gillioray, Mc., Woodgar, S. C., Analyst, **91**, 1966, p. 611,
13. West, T. S., Complexometry With EDTA and related reagents, BDH. 1969, p. 138.

ILIE CRĂCIUN

Studii de extracţie în sistemul Au (III)-HCl-alcooli ciclici saturaţi (ciclopentanol, ciclohexanol)

D.C. 542,61:547.593.211

The paper contains an extraction study of Au (III) from its hydrochloric solutions by using saturated cyclical alcohols as extractants, namely cyclopentanol and cyclohexanol as a function of the acidity of aqueous solutions.
The extraction conditions of Au(III) with each alcohol have been determined as a function of aqueous phase acidity. The influence on extraction of some organic compounds used as diluents has been analysed by determining both the influence of their nature and the proportion in the mixture.

Aşa cum s-a arătat în lucrarea anterioară [1], alcoolii superiori au căpătat în ultimul deceniu o serie de aplicaţii analitice în domeniul tehnicilor de separare şi de concentrare a speciilor anorganice prin extracţia lichid-lichid. În această direcţie au fost elaborate şi unele lucrări privind extracţia Au (III) cu alcooli superiori, cum sînt: alcoolul izoamilic [2—6], alcoolul di-2-etilhexilic [7]; alcoolul decilic [8], alcoolii butilici [1].

În lucrarea anterioară, s-a prezentat un studiu de separare şi concentrare a Au (III) cu alcooli butilici de diferite concentraţii în diluanţi organici, în funcţie de aciditatea soluţiilor apoase.

Pornind de la rezultatele obţinute cu alcoolii amintiţi, s-a trecut la studiul separării Au (III) cu alcooli ciclici saturaţi, respectiv ciclopentanol, şi ciclohexanol, în funcţie de aciditatea soluţiilor apoase, precum şi de influenţa diluţiei şi a diluantului asupra extracţiei.

Modul de lucru

S-a preparat o soluţie etalon de aur, dizolvînd 1 g acid tetracloraurіc într-un balon de 1 l, căreia i s-a determinat concentraţia precisă în aur, prin metoda gravimetrică cu hidrochinonă. Soluţia etalon a fost adusă cu HCl la pH = 1, şi ţinută la întuneric pentru a evita pe cît posibil reducerea aurului (III). Din soluţia etalon s-au preparat soluţiile de lucru, avînd o concentraţie în aur de 100 μg/ml şi acidităţi crescătoare de la pH = 5 la 9N HCl. S-a preparat cîte o soluţie de lucru pentru fiecare unitate de pH, respectiv unitate de normalitate.

Intervalul de pH 5—1 a fost reglat cu o soluţie diluată de KOH, iar intervalul de aciditate 1—9N a fost realizat cu acid clorhidric concentrat.

Ca extractanţi s-au utilizat soluţii de alcool 100%, precum şi soluţii de alcool într-un diluant organic ca benzen, toluen, p-xilen, hemimeliten, n-hexan, de concentraţii 75;50 şi 25% alcool în diluant. Ţinînd cont de faptul că atît ciclopentanolul cît şi ciclohexanolul prezintă un anumit grad de miscibilitate reciprocă cu soluţiile apoase în domeniul de aciditate folosit, s-a determinat atît gradul de miscibilitate al alcoolului în apă, precum şi variaţia volumului fazei apoase după extracţie. (Variaţia volumului fazei apoase, se datoreşte diferitei miscibilităţi reciproce a celor două faze). Aceste determinări au fost necesare pe de o parte pentru a se putea realiza concentraţia exactă de alcool în timpul extracţiei, ţinînd cont de procentul de solubilitate al acestuia în faza apoasă, iar pe de altă parte pentru a determina exact concentraţia de aur rămasă în faza apoasă. Cantitatea de aur găsită în faza apoasă după

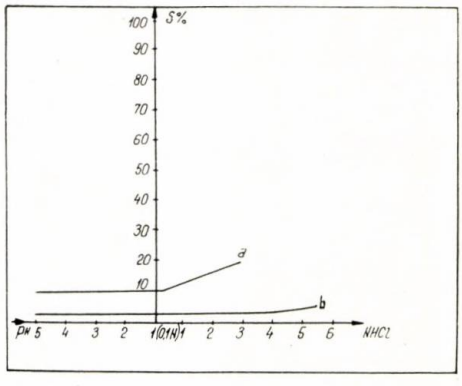


Fig. 1. Variaţia gradului de solubilitate al alcoolului în fază apoasă, în funcţie de aciditatea acesteia:
a — ciclopentanol; *b* — ciclohexanol.

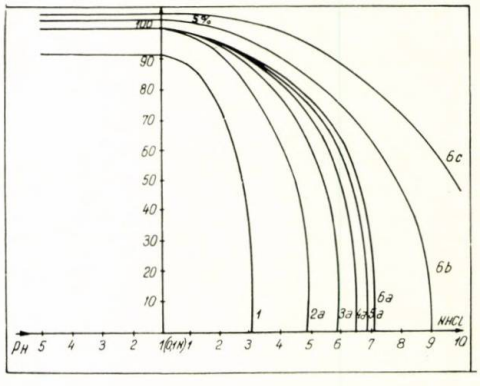


Fig. 2. Variaţia volumului fazei apoase la extracţia Au (III) cu ciclopentanol, în funcţie de aciditatea soluţiei apoase:
1 — ciclopentanol 100%; *2a* — ciclopentanol 75% în n-hexan; *3a* — ciclopentanol 75% în pseudocumen; *4a* — ciclopentanol 75% în p-xilen; *5a* — ciclopentanol 75% în toluen; *6a* — ciclopentanol 75% în benzen; *6b* — ciclopentanol 50% în benzen; *6c* — ciclopentanol 25% în benzen.

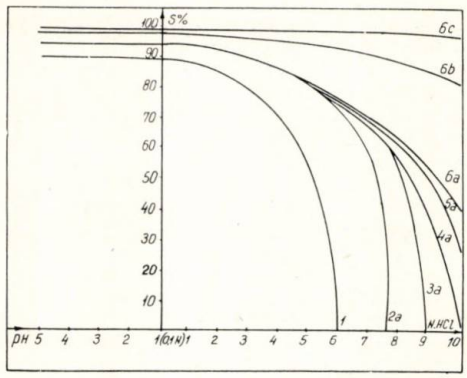


Fig. 3. Variaţia volumului fazei apoase la extracţia Au (III) cu ciclohexanol, în funcţie de aciditatea soluţiei apoase:

1 — ciclohexanol 100%; *2a* — ciclohexanol 75% în *n*-hexan; *3a* — ciclohexanol 75% în pseudocumen; *4a* — ciclohexanol 75% în *p*-xilen; *5a* — ciclohexanol 75% în toluen; *6a* — ciclohexanol 75% în benzen; *6b* — ciclohexanol 50% în benzen; *6c* — ciclohexanol 25% în benzen.

extracţie, a fost corectată în raport cu variaţia de volum a acestei faze.

S-a înlăturat astfel operaţia de preechilibrare a fazelor, care duce la pierderea unei cantităţi de alcool, mai întîi în faza apoasă de preechilibrare şi apoi în cea de extracţie. Dacă această pierdere nu are mare importanţă în cazul folosirii alcoolului 100%, în schimb la folosirea soluţiilor de alcool în diluant, pierderea respectivă duce la modificarea concentraţiei de alcool luată iniţial în lucru.

În acest scop s-a determinat procentul de solubilitate al ciclopentanolului şi ciclohexanolului în faza apoasă, în funcţie de aciditatea acesteia, (fig. 1), precum şi raportul variaţiei de volum al fazei apoase după extracţie în funcţie de aciditate (fig. 2 şi 3).

S-a lucrat cu raport de faze 1 : 1, luîndu-se respectiv cîte 5 ml din fiecare fază, care s-au adus într-o pîlnie de separare de 100 ml. Pentru a avea în timpul extracţiei cantitatea de alcool luată iniţial în lucru, s-a adăugat în plus cantitatea de alcool solubilă în faza apoasă la aciditatea respectivă.

Extracţiile au fost efectuate între pH = 5 şi aciditatea corespunzătoare reducerii volumului fazei apoase după extracţie la circa 50%. Timpul optim folosit pentru contactarea fazelor, pe întreg domeniul de aciditate a fost de 2 min. Cu toate acestea în domeniul acidităţilor mari, extracţia are loc în cîteva secunde, practic instantaneu.

După ce fazele au fost contactate viguros timp de 2 min, au fost transferate în fiole speciale de sticlă, şi centrifugate cîteva minute la 2500—3000 turaţii/min, pînă la separarea completă a fazelor. Operaţia de centrifugare a fost necesară în special în domeniul acidităţilor foarte slabe, unde de obicei apare o emulsie după contactarea fazelor. În domeniul acidităţilor mari, de regulă peste 1N HCl, fazele se separă imediat după încetarea contactării, dar pentru uniformitatea condiţiilor de lucru au fost centrifugate toate probele.

După centrifugare s-a colectat faza apoasă, căreia i s-a determinat conţinutul în aur prin tehnica spectroscopiei de absorbţie atomică, folosind o lampă de aur cu λ = 2428 Å, curent 10 mA şi flacără aer-acetilenă.

S-a corectat concentraţia de aur determinată în faza apoasă, în raport cu variaţia respectivă de volum, (fig 2 şi 3), calculîndu-se prin diferenţă cantitatea de aur extrasă în faza organică şi randamentul de extracţie.

Ţinînd cont de influenţa alcoolului solubilizat în faza apoasă asupra determinării aurului prin tehnica spectroscopiei de absorbţie atomică, datorită în principal modificării viscozităţii soluţiei apoase, etaloanele au fost preparate separat prin saturarea lor cu alcoolul respectiv.

În cazul cînd determinarea conţinutului de aur nu s-a putut realiza imediat, la soluţiile apoase rămase după extracţie s-a adăugat ca agent oxidant $K_2Cr_2O_7$ pentru a preîntîmpina reducerea aurului de către alcoolul solubilizat în faza apoasă.

Rezultate şi discuţii

Influenţa acidităţii asupra extracţiei

Pentru a determina influenţa acidităţii soluţiilor apoase asupra randamentului de extracţie al Au (III), s-au efectuat extracţii din soluţii clorhidrice de acidităţi diferite. Extracţiile au fost începute la pH-5 şi continuate către acidităţi crescătoare, pînă în apropierea punctului în care volumul fazei apoase s-a redus la circa 50%.

Reprezentînd grafic variaţia randamentului de extracţie al aurului în funcţie de aciditatea soluţiilor apoase, se observă creşterea randamentului de extracţie cu creşterea acidităţii.

Atît ciclopentanolul cît şi ciclohexanolul, extrag practic total aurul din soluţiile sale clorhidrice (peste 99%), îndeosebi în domeniul acidităţilor mari.

Creşterea acidităţii soluţiei apoase are însă şi efecte nedorite asupra procesului de extracţie. Astfel în cazul ciclopentanolului se constată că la o aciditate mai mare de 3N HCl, iar al ciclohexanolului la o aciditate mai mare de 6N HCl, are loc o miscibilitate completă a fazelor şi deci peste această aciditate nu se mai poate realiza extracţia aurului.

Gradul de miscibilitate al fiecăreia dintre faze creşte diferit cu creşterea acidităţii, fiind mai pronunţat pentru faza apoasă. Acest lucru duce la reducerea totală a volumului fazei apoase în favoarea fazei organice peste acidităţile respective (fig 2 şi 3).

În cazul utilizării pentru extracţie a alcoolilor în diluanţi organici, se constată acelaşi sens al influenţei acidităţii asupra extracţiei (fig. 4—7). În acest caz deosebirea este că în domeniul acidităţilor slabe, randamentul de extracţie este mai mic, în schimb domeniul de aciditate optim extracţiei se extinde mult către acidităţi mari în funcţie de diluţie şi natura diluantului.

Cu scăderea acidităţii către valori foarte mici (pH 4—5), în cazul ambilor alcooli se constată o micşorare bruscă a randamentului de extracţie.

Acest fenomen se petrece şi în cazul utilizării alcoolilor în diluanţi organici, cînd însă scăderea randamentului de extracţie are loc de la acidităţi ceva mai mari, în funcţie de diluţie şi de diluant.

Mecanismul de extracţie

Pentru a explica comportarea diferită la extracţie în funcţie de aciditate a alcoolilor studiaţi, încercăm să explicăm mecanismul de reacţie după care are loc extracţia aurului.

Mecanismul extracţiei aurului este probabil determinat de posibilitatea de formare a unui agregat protonat la molecula alcoolului, prin asocierea unui ion de hidrogen disociat din faza apoasă. Concentraţia ionilor de hidrogen din faza apoasă depinde de aciditatea acestei faze. Asocierea protonului ca ion de hidrogen cu sarcină pozitivă la molecula alcoolului, are loc datorită caracterului bazic al moleculei de alcool, provocat de nesaturarea dubletelor neparticipante ale oxigenului.

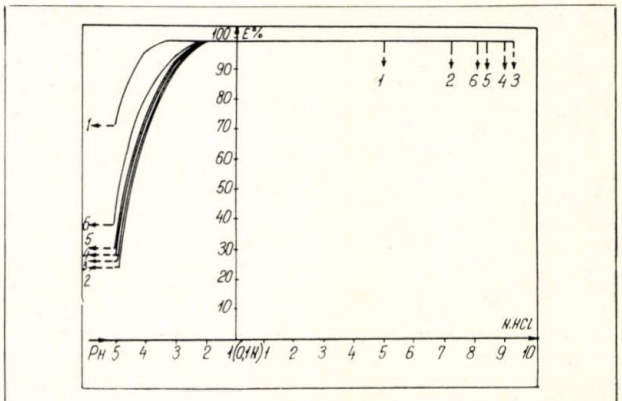


Fig. 4. Variaţia randamentului de extracţie a Au (III) cu ciclopentanol 100% şi cu ciclopentanol 75% în diferiţi diluanţi organici, în funcţie de aciditatea soluţiei apoase:

1 — ciclopentanol 100%; *2* — ciclopentanol 75% în *n*-hexan; *3* — ciclopentanol 75% în benzen; *4* — ciclopentanol 75% în toluen; *5* — ciclopentanol 75% în *p*-xilen; *6* — ciclopentanol 75% în pseudocumen.

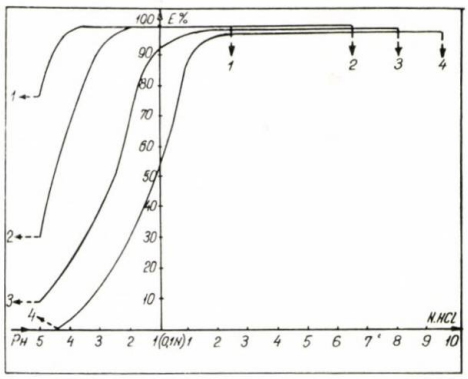


Fig. 5. Variaţia randamentului de extracţie a Au (III) cu ciclopentanol, funcţie de aciditatea fazei apoase şi de concentraţia alcoolului în benzen:
1 — ciclopentanol 100%; *2* — ciclopentanol 75% în benzen; *3* —ciclopentanol 50% în benzen; *4* — ciclopentanol 25% în benzen.

Astfel molecula de alcool ROH, asociază protonul din faza apoasă conform ecuaţiei:

$$ROH + H^+ \rightleftarrows [ROH_2]^+ \qquad (1)$$

Pe de altă parte, în soluţii apoase clorhidrice, ionii Au (III) se găsesc sub forma unui anion complex tetraclorauric $(AuCl_4)^-$. În acest fel, existenţa a doi ioni cu sarcini electrostatice diferite, determină asocierea lor într-un agregat molecular ce se extrage în faza organică.

Pentru a facilita asocierea celor doi ioni, fazele trebuie agitate viguros, cînd ionii respectivi aflaţi în faze diferite, se pot apropia la distanţa optimă atracţiei electrostatice cu formarea complexului respectiv:

$$[ROH_2]^+ + [AuCl_4]^- \rightleftarrows [ROH_2]^+ + [AuCl_4]^- \qquad (2)$$

Formarea complexului protonic al alcoolului care depinde de concentraţia ionilor de hidrogen ai fazei apoase, deci de aciditatea sa, explică creşterea randamentului de extracţie o dată cu creşterea acidităţii fazei apoase.

Pe de altă parte, în domeniul acidităţilor slabe (pH > 3), complexul anionic tetraclorauric se hidratează parţial sau total trecînd în hidroxoclorocomplecşii: $\{Au[Cl_3(OH)]\}^-$, $\{Au[Cl_2(OH)_2]\}^-$, $\{Au[Cl(OH)_3\}^-$, respectiv $[Au(OH)_4]^-$, care probabil datorită volumului mai mare se asociază mai greu cu complexul protonic al alcoolului, şi deci extracţia este îngreunată.

Influenţa alcoolului asupra extracţiei

În reprezentările grafice din figurile 4—7, curbele 1 reprezintă variaţia randamentului de extracţie obţinut de alcoolul de concentraţie 100%, în funcţie de aciditatea soluţiei apoase. Se observă că randamentul de extracţie este practic total de la pH 3, diferenţa importantă în ce priveşte extracţia aurului cu cei doi alcooli fiind legată de domeniul de aciditate în care se poate realiza extracţia cu fiecare dintre ei.

După cum se vede din graficele indicate, ciclopentanolul permite extracţia Au (III) pînă la o aciditate de 2,5 N, pe cînd ciclohexanolul permite aceasta pînă la o aciditate de 5N HCl. Cauza acestei diferenţe de comportare a celor doi alcooli, se datorează diferenţei lor de solubilitate cu faza apoasă.

O diferenţă foarte mică apare de asemenea în domeniul acidităţilor foarte mici, exemplu pH = 5, unde ciclohexanolul extrage aurul circa 70%, pe cînd ciclopentanolul are un randament de extracţie de circa 76%. Acest lucru ar putea fi pus pe seama unei uşoare diferenţe de bazicitate între cei doi alcooli. La creşterea acidităţii, prin creşterea concentraţiei ionilor de hidrogen, diferenţa de extracţie nu se mai observă, randamentele de extracţie devenind practic totale pentru ambii alcooli.

Influenţa diluantului şi a diluţiei asupra extracţiei

În lucrarea anterioară [1] s-a observat că folosirea alcoolului într-un diluant organic produce un efect pozitiv asupra extracţiei. Astfel s-a constatat că unii compuşi organici care deşi folosiţi separaţi nu extrag aurul din soluţiile sale clorhidrice, folosiţi în amestec cu alcooli, influenţează pozitiv asupra extracţiei. Această influenţă se manifestă prin lărgirea domeniului de aciditate optim extracţiei.

Deoarece în lucrarea amintită s-au utilizat ca diluanţi benzenul şi omologii săi metilaţi, toluenul şi p-xilenul, pentru care s-a constatat această influenţă pozitivă, de această dată s-au reluat diluanţii respectivi spre a se vedea dacă îşi păstrează efectul şi în cazul alcoolilor studiaţi în prezenta lucrare.

S-a mai folosit de asemenea şi un derivat trimetilat al benzenului anume 1, 3, 4-trimetil benzenul (pseudocumenul).

Se observă că cei patru diluanţi sînt hidrocarburi aromatice mononucleare simple sau metilate.

Pentru a completa studiul influenţei diluanţilor asupra extracţiei, s-a utilizat şi un compus din clasa hidrocarburilor parafinice saturate, anume n-hexanul.

S-a încercat astfel să se observe influenţa hidrocarburilor aromate, iar în cadrul acestora s-a determinat comparativ influenţa benzenului şi a unor compuşi metilaţi ai săi asupra extracţiei, iar pe de altă parte s-a încercat o comparare a influenţei acestora cu cea produsă de o hidrocarbură parafinică saturată, respectiv n-hexanul.

Extracţiile au fost realizate cu soluţii de alcool în diluanţi organici, avînd concentraţii de 75; 50 şi 25% alcool în diluant. Pentru simplificarea prezentării rezultatelor privind influenţa diluantului asupra extracţiei, s-a reprezentat grafic numai cazul extracţiei aurului cu ciclopentanol respectiv ciclohexanol 75% în fiecare dintre diluanţii folosiţi, în funcţie de aciditate, (fig. 4 şi 6), iar pentru influenţa diluţiei asupra extracţiei s-a reprezentat grafic numai influenţa gradului de diluţie al fiecărui alcool în benzen (fig. 5 şi 7).

În ceea ce priveşte influenţa diluantului asupra extracţiei, se poate observa din figurile 4 şi 6 că acesta poate influenţa extracţia în funcţie de natura sa.

Astfel în domeniul acidităţilor slabe, pH = 2—5, avem o uşoară diferenţiere a randamentelor de extracţie pentru fiecare diluant. Se observă că la folosirea hidrocarburii parafinice saturate ca diluant, randamentul de extracţie este cel mai scăzut. În cazul folosirii ca diluanţi ai hidrocarburilor aromatice, se observă că randamentul de extracţie al aurului creşte uşor în seria: benzen > toluen > p-xilen > pseudocumen. Această diferenţă de extracţie se poate pune pe seama uşoarei diferenţe de bazicitate existentă între compuşii respectivi. Se cunoaşte că hidrocarburile aromatice din seria benzenului prezintă o slabă bazicitate, care creşte odată cu introducerea substituentului metil, în funcţie de numărul şi de poziţiile lor [9].

Pe de altă parte, hidrocarburile parafinice fiind complet neutre din acest punct de vedere, explică uşoara scădere a randamentului de extracţie, în cazul folosirii lor ca diluanţi.

În domeniul acidităţilor mari, diluantul influenţează extracţia prin extinderea domeniului optim de extracţie către acidităţi mai mari decît în lipsa folosirii sale. Astfel se constată că benzenul determină cea mai favorabilă creştere în

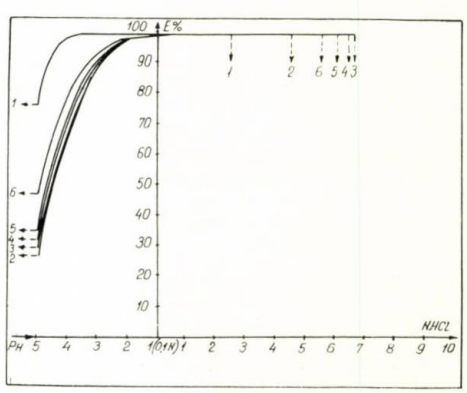


Fig. 6. Variaţia randamentului de extracţie a Au (III) cu ciclohexanol 100% şi cu ciclohexanol 75% în diferiţi diluanţi organici, funcţie de aciditatea soluţiei apoase:
1 — ciclohexanol 100%; *2* — ciclohexanol 75% în n-hexan; *3* — ciclohexanol 75% în benzen; *4* — ciclohexanol 75% în toluen; *5* — ciclohexanol 75% în p-xilen; *6* — ciclohexanol 75% în pseudocumen.

acest sens, urmat de toluen, *p*-xilen, pseudocumen şi apoi hidrocarbura parafinică, *n*-hexanul. Explicaţia acestui fenomen poate fi pusă pe seama gradului diferit de hidrofobie al fiecărui amestec produs desigur de natura diluantului.

La creşterea diluţiei, deci la creşterea proporţiei de diluant, domeniul optim de extracţie se poate extinde pînă la o aciditate de 10 N pentru ambii alcooli (cazul concentraţiei de 25% alcool în benzen).

În ceea ce priveşte influenţa diluţiei asupra extracţiei aurului, se constată două fenomene diferite:

— În domeniul acidităţilor scăzute se constată o diminuare a randamentului de extracţie cu creşterea proporţiei de diluant în alcool (fig. 5 şi 7). Acest fenomen se poate pune pe seama faptului că diluantul avînd o bazicitate mult mai redusă decît alcoolul, uneori deloc, la diluţie are loc pe lîngă diluarea propriu-zisă a extractantului şi o diminuare a bazicităţii amestecului respectiv. La creşterea acidităţii extracţia este însă foarte puţin afectată de diluţie, atingîndu-se randamente de extracţie de 98% în cazul amestecului de 25% alcool în diluant.

În domeniul acidităţilor mari se constată o lărgire a domeniului optim de extracţie o dată cu creşterea diluţiei.

Astfel, la extracţia aurului cu ciclopentanol în benzen, domeniul optim de extracţie creşte de la 2,5N pentru alcool 100%, la 6,5N pentru alcool 75% în benzen, ajungînd la 8N pentru un amestec de 50%, iar în cazul unui amestec de 25% alcool în benzen, extracţia aurului se poate realiza pînă la o aciditate de 9,5N HCl.

În cazul ciclohexanolului, care permite extracţia aurului pe un domeniu mai larg de aciditate, domeniul optim de aciditate pentru extracţie creşte de la 5N HCl pentru alcool 100%, la 9,3N pentru alcool 75% în benzen, iar pentru amestecuri de 50 şi 25% alcool în benzen, extracţia poate fi realizată pînă la o aciditate de 10N HCl.

Această lărgire a domeniului optim de aciditate pentru extracţie se poate explica prin mărirea hidrofobiei produsă de creşterea proporţiei de diluant din amestec.

Capacitatea de extracţie a alcoolului

Pentru a determina capacitatea de extracţie a celor doi alcooli, s-a efectuat extracţia aurului dintr-o soluţie concentrată conţinînd 440 μg/ml, extracţiile fiind realizate într-un domeniu de aciditate optim extracţiei, respectiv 1—3N HCl, cu soluţii de alcool 100%. S-au folosit raporturi de faze de 1:2; 1:5; 1:10, obţinîndu-se o extracţie practic totală a aurului.

În cazul folosirii unui raport de faze de 1:20, s-a găsit un randament de extracţie de circa 90%.

Deci pentru o extracţie totală la folosirea unui raport de faze de 1:10, capacitatea de extracţie a alcoolului pentru Au (III) este de peste 4 mg/ml alcool.

Influenţa unor specii anorganice asupra extracţiei aurului

S-a studiat influenţa unor specii anorganice prezente concomitent în soluţia apoasă, asupra randamentului de extracţie al aurului. A fost analizată astfel influenţa următoarelor elemente, introduse în soluţia de extracţie sub formă de cloruri ale treptelor de valenţă respective: Fe (III), Cu (II), Pb (II), Zn (II), Ni (II), Co (II), Pt (VI). Extracţiile au fost efectuate la raporturi de concentraţie diferite Au: Me, respectiv 1:1; 1:10; 1:100 şi 1:1000.

Dintre elementele studiate numai Fe (III) interferă la extracţia aurului, începînd de la raportul de 1:100.

Concluzii

Din examinarea rezultatelor obţinute la extracţia Au (III) din soluţiile sale clorhidrice cu alcooli ciclici saturaţi, respectiv ciclopentanolul şi ciclohexanolul, se poate trage concluzia că aceşti alcooli se pretează atît la separarea, cît şi la concentrarea aurului prin tehnica extracţiei lichid-lichid. Randamentele de extracţie obţinute cu cei doi alcooli sînt peste 99%, extracţia

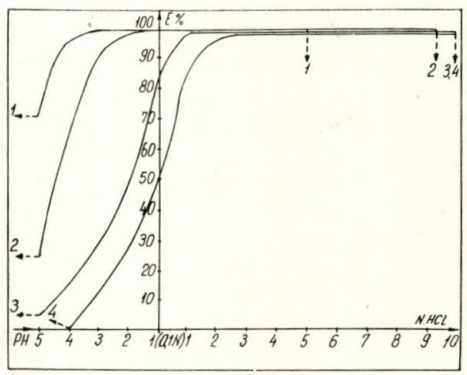


Fig. 7. Variaţia randamentului de extracţie a Au (III) cu ciclohexanol, funcţie de aciditatea fazei apoase şi de concentraţia alcoolului în benzen:

1 — ciclohexanol 100%; *2* — ciclohexanol 75% în benzen; *3* — ciclohexanol 50% în benzen; *4* — ciclohexanol 25% în benzen.

fiind deci practic totală la o aciditate mai mare de $pH=3$. Extracţia aurului este dependentă de aciditatea fazei apoase, crescînd proporţional cu aceasta în domeniul acidităţilor slabe. După atingerea randamentului maxim de extracţie, acesta se menţine paralel cu creşterea acidităţii, pînă în apropierea punctului de miscibilitate completă a fazelor. Studiind comparativ rezultatele obţinute la extracţia Au (III) cu cei doi alcooli, se observă că ciclohexanolul prezintă un domeniu mai larg de aciditate în care se poate efectua extracţia, respectiv pînă la 5N HCl, pe cînd ciclopentanolul permite acest lucru numai pînă la 2,5N HCl. Cauza acestei limitări fiind creşterea excesivă peste acidităţile respective a solubilităţilor celor doi alcooli cu faza apoasă.

La folosirea alcoolilor în diferiţi diluanţi organici, are loc o extindere a domeniului de aciditate optim extracţiei aurului. Domeniul de aciditate este cu atît mai întins către acidităţi mai mari, cu cît proporţia de diluant este mai mare. Limita de aciditate pînă la care poate fi extinsă extracţia la folosirea fiecărui diluant, este în funcţie de natura sa. În cazul diluanţilor folosiţi în acest studiu, această limită creşte în ordinea benzen> toluen> *p*-xilen> pseudocumen > *n*-hexan.

Cei doi alcooli extrag aurul din soluţiile sale clorhidrice, practic instantaneu, în special în domeniul acidităţilor mari, avînd în acelaşi timp şi o capacitate mare de extracţie, peste 4 mg Au/ml alcool. Elemente ca Cu (II), Pb (II), Zn (II), Ni (II), Co (II), Pt (VI), nu deranjează extracţia aurului atunci cînd se află în rapoarte de concentraţii de pînă la 1:1000, pe cînd Fe (III) interferă începînd cu raportul de 1:100. Încercările au fost făcute cu soluţii de alcool 100%, în domeniul de aciditate 1—3N HCl.

Bibliografie

1. Baiulescu, G. şi Crăciun, I., Rev. Chim., **25**, nr. 7, 1974, p. 578.
2. Zviaghinţev, O. E., Zaharov-Nartisov, O. I., Zh. Prikl. Khim. **30**, 1960, p. 55.
3. Lopatin, G. S., Plaksin, I. N., Tsvet Metal, **4**, 1961, p. 87.
4. Armeanu, V. şi Băloiu, M. L., Rev. Roum. Chim., **15**, nr. 7, 1970, p. 1 057.
5. Ripan, R., Marcu, M. şi Cordiş, V., Rev. Chim. **15**, nr. 11, 1964, p. 684.
6. Krilov, Yu, A. şi Rakovskii, E. E., Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk., Ser. Khim. Nauk, **4**, 1970, p. 38.
7. Orlandini, K. A., Wahlgreen, M. A. şi Barelay, J. Anal. Chem., **37**, 1965, p. 1 148.
8. Kuzmin, N. M., Vlasov, V. S. şi Bokova, T. A., Zh. Anal. Khim., **27**, 1972, p. 1 807.
9. Neniţescu, C. D., Tratat de Chimie Organică, vol. I, Ed. Tehnică, 1966, p. 324.

▲ ▲ ▲

DUMITRU CEAUȘESCU

Stabilirea pe cale grafică a valorii medii, abaterii standard, intervalului de încredere și normalității distribuției, în cazul selecțiilor mici de date chimico-analitice

D.C. 543. 001. 24

There is some interest for the analytical chemist to avoid numerical computation of the arithmetic mean and standard deviation, and use graphical procedure. This paper deals with the graphical acquirement by means of probability network of the mentioned statistical parameters, on small sample of chemical-analytical data considered normally distributed. One treats further the graphical obtainance of the confidence interval for the mean and the domain of scattering for individual values. The individual values outside this limits show the non-normality of distribution and must be eliminated.

Într-un articol anterior [1], s-a relevat posibilitatea utilizării rețelei de probabilitate pentru obținerea grafică a parametrilor statistici și în cazul selecțiilor mici chimico-analitice, întocmai ca în cazul selecțiilor mari.

Valorile medii obținute prin calcul grafic s-au dovedit aproape identice cu cele obținute prin calcul numeric. Abaterile standard stabilite grafic s-au dovedit însă în general aparent sistematic ceva mai mari decît cele obținute prin calcul numeric. S-a atribuit această diferență abordării diferite a amplitudinii în relația de calcul numeric comparativ cu rețeaua de probabilitate. Pe de altă parte, aplicînd testul F dispersiilor corespunzătoare, a reieșit că diferența constatată este net nesemnificativă, deci că abaterea standard obținută grafic este o estimată deplin satisfăcătoare.

Există trei lucrări — de altfel destul de vechi — privind obținerea grafică cu ajutorul rețelei de probabilitate a parametrilor statistici în cazul selecțiilor mici în domeniul medicobiologic și în industria textilă [2,4]. În articolul de față se aplică procedeele descrise în lucrările citate, la selecțiile mici de date chimico-analitice. În esență, față de abordarea noastră [1], Henning și Wartmann ([2,3], Martin [4] reia datele acestora și elaborează un șablon) au în vedere amplitudinile mai mici ale selecțiilor mici, exprimarea frecvențelor cumulate făcîndu-se pe această bază, conform unor date tabelate de Fisher și Yates [5]. Frecvențele astfel stabilite, după cum menționează Henning și Wartmann, au mai fost utilizate și de către alți autori. Concretizăm prin exemplul unei selecții de 5 valori. În acest caz valoarea cea mai mică și valoarea cea mai mare se află de o parte și de alta a mediei cu $1{,}16.\sigma$ [5]. Valorile intermediare se află de o parte și de alta a mediei cu $\pm\ 0{,}31.\sigma$ (media se află la $0.\sigma$). Înșiruind valorile în ordine crescătoare ($i = 1, 2, 3, 4, 5$) rezultă:

valoarea cea mai mică ($i = 1$): $-1{,}16 \cdot \sigma$; frecvența cumulată = 12,3%*
valoarea a 2-a ($i = 2$): $-0{,}31 \cdot \sigma$; frecvența cumulată = 30,8%.
valoarea a 3-a ($i = 3$): $0.\sigma$; frecvența cumulată = 50%
valoarea a 4-a ($i = 4$): $+0{,}31 \cdot \sigma$; frecvența cumulată = 69,2%
valoarea a 5-a ($i = 5$): $+1{,}45 \cdot \sigma$; frecvența cumulată = 87,7%

În tabelul 1 sînt date frecvențele cumulate după [2], la care s-au adăugat și probiturile spre a ne face independenți de rețeaua de probabilitate **, pentru selecții avînd pînă la $N = 20$ valori. Calculul frecvențelor cumulate cu luarea în considerare a amplitudinii ce variază cu mărimea selecției, este o soluție superioară pentru selecțiile mici față de calculul ca în cazul selecțiilor mari (raportul dintre numărul valorilor „pînă la", față de total). S-a socotit că obținerea expeditivă, grafică, a parametrilor statistici, trebuie desigur să prezinte interes evident pentru chimiștii analiști, motiv pentru care s-a publicat articolul [1] și pentru care s-a reluat problema în lucrarea de față în care rezolvarea este îmbunătățită, dîndu-se în plus și obținerea expeditivă a intervalului de siguranță (încredere) pentru medie și domeniul de împrăștiere al valorilor individuale.

Aplicație: Se cere să se calculeze grafic media aritmetică, abaterea standard, intervalul de încredere

* $\Phi\ (z) = \Phi_{(1,16)} = 0{,}377$ (Distribuția normală normată funcția lui Laplace. Valorile sale pot fi găsite în orice carte de statistică). Avem $0{,}500 - 0{,}377 = 0{,}128$ adică 12,8%.

** Scara probiturilor este o scară aritmetică, ordonata fiind exprimată în abateri reduse și origina deplasată cu 5 unități pentru a nu avea valori negative:

$$y = 5 + \frac{x - \bar{x}}{\sigma} \qquad (6).$$

Tabelul 1

FRECVENȚELE CUMULATE ȘI PROBITURILE CORESPUNZĂTOARE

N / i	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	19,9 4,12	15,2 3,97	12,3 3,84	10,2 3,73	8,85 3,65	7,78 3,58	6,81 3,51	6,18 3,46	5,59 3,41	5,15 3,37	4,75 3,33	4,46 3,30	4,09 3,26	3,92 3,24	3,67 3,21	3,44 2,17	3,29 2,16	3,07 3,13
2	50,0 5,00	38,2 4,70	30,8 4,50	26,1 4,36	22,4 4,24	19,8 4,15	17,6 4,07	15,9 4,00	14,5 3,94	13,1 3,88	12,3 3,84	11,3 3,79	10,6 3,75	10,0 3,72	9,34 3,68	8,85 3,65	8,38 3,62	7,93 3,59
3	80,1 5,84	61,8 5,30	50,0 5,00	42,1 4,80	36,3 4,65	31,9 4,53	28,4 4,43	25,5 4,34	23,3 4,27	21,5 4,21	19,8 4,15	18,4 4,10	17,1 4,05	16,1 4,01	15,2 3,97	14,2 3,93	13,6 3,90	12,9 3,87
4		84,9 6,03	69,2 5,50	57,9 5,20	50,0 5,00	44,0 4,85	39,4 4,73	35,2 3,62	32,3 4,54	29,5 4,46	27,4 4,40	25,5 4,34	23,9 4,29	22,4 4,24	20,9 4,19	19,8 4,15	18,7 4,11	17,9 4,10
5			87,7 6,16	73,9 56,4	63,7 5,35	56,0 5,15	50,0 5,00	45,2 4,88	41,3 4,78	37,8 4,69	34,8 4,61	32,3 4,54	30,2 4,48	28,4 4,43	26,8 4,38	25,1 4,33	23,9 4,29	22,7 4,25
6				89,8 6,27	77,6 5,76	68,1 5,47	60,6 5,27	54,8 5,12	50,8 5,02	46,0 4,90	42,5 4,81	39,4 4,73	36,7 4,66	34,8 4,61	32,6 4,55	30,9 4,50	29,1 4,45	27,8 4,41
7					91,15 6,35	80,2 5,85	71,6 5,57	64,8 5,38	58,7 5,22	54,0 5,10	50,0 5,00	46,4 4,91	43,3 4,83	40,9 4,77	38,2 4,70	36,3 4,65	34,5 4,60	32,6 4,55
8						92,22 6,42	82,4 5,93	74,5 5,66	67,7 5,46	62,2 5,31	57,5 5,19	53,6 5,09	50,0 5,00	46,8 4,92	44,0 4,85	41,7 4,79	39,7 4,74	37,8 4,69
9							93,19 6,49	84,1 6,00	76,7 5,73	70,5 5,54	65,2 5,39	60,6 5,27	56,7 5,17	53,2 5,08	50,0 5,00	47,2 4,93	44,8 4,87	42,5 4,81
10								93,82 6,539	85,5 6,06	78,5 5,79	72,6 5,60	67,7 5,46	63,3 5,34	59,1 5,23	56,0 5,15	52,8 5,07	50,0 5,00	47,6 4,94
11									94,41 6,59	86,9 6,12	80,2 5,85	74,5 5,66	69,8 5,52	63,2 5,34	61,8 5,30	58,3 5,21	55,2 5,13	52,4 5,06
12										94,85 6,63	87,7 6,16	81,6 5,90	76,1 5,71	71,6 5,57	67,4 5,45	63,7 5,35	60,3 5,26	57,5 5,19
13											95,25 6,66	88,7 6,21	82,9 5,95	77,6 5,76	73,2 5,62	69,1 5,50	65,6 5,40	62,2 5,31
14												95,54 6,70	89,4 6,25	83,9 6,00	79,1 5,81	74,9 5,67	70,9 5,55	67,4 5,45
15													95,91 6,74	90,9 6,33	84,8 6,03	80,2 5,85	76,1 5,71	72,2 5,59
16														96,08 6,76	90,66 6,32	85,8 6,07	81,3 5,89	77,3 5,75
17															96,33 6,79	61,15 6,35	86,4 6,10	82,1 5,92
18																96,56 6,82	91,62 6,38	87,1 6,13
19																	96,71 6,840	92,07 6,41
20																		96,93 6,87

N = volumul selecției; i = rangul valorilor selecției

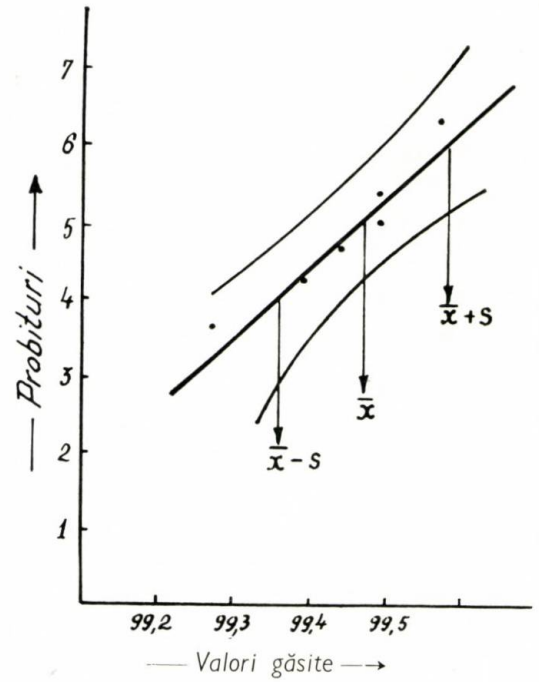


Fig. 1. Calculul grafic al valorii medii x şi al abaterii standard s.

pentru medie şi domeniul de împrăştiere al valorilor individuale, pentru selecţia următoare reprezentînd 7 determinări repetate pe cale complexometrică a plumbului în cromatul de plumb [7]: 99,27; 99,57; 99,39; 99,50; 99,49; 99,44; 99,49. Se ordonează valorile în ordine crescătoare: 99,27; 99,39; 99,44; 99,49; 99,49; 99,50; 99,57. Se gradează o hîrtie milimetrică obişnuită, trecînd pe scara ordonatelor probituri între 2 şi 7 (se folosesc probituri spre a fi independenţi de scara gausiană a reţelei de probabilitate) şi pe axa absciselor, în mod convenabil, o scară de valori între limitele datelor găsite (fig. 1). Se trece primul punct avînd $x = 99{,}27$ şi conform tabelului 1, pentru o selecţie de $N = 7$ valori şi $i = 1$, probitul $y = 3{,}65$. Coordonatele celorlalte puncte, utilizînd în continuare valorile din tabelul 1, sînt date în tabelul 2.

Punctele 4 şi 5 corespund unor valori care se repetă. Ele au aceeaşi abscisă (99,49) dar ordonatele diferite (5,00 şi 5,35). Se trasează dreapta „cea mai corespunzătoare" prin punctele cuprinse între probiturile 3,7 şi 6,3 (frecvenţa cumulată 10% şi respectiv 90%)*. Se duc paralele la abscisă prin ordonatele corespunzătoare probiturilor 4,00; 5,00 şi 6,00 (respectiv frecvenţele 15,9%, 50% şi 84,1%). Punctele de intersecţie cu dreapta trasată au abscisele: $\bar{x} - s$, $\bar{x}$ şi $\bar{x} + s$.

Am obţinut astfel valoarea medie $\bar{x}$ şi abaterea standard s. În practică s se calculează pe baza întregului interval între $\bar{x} - s$ şi $\bar{x} + s$ ce se împarte la 2. Valorile găsite au fost $\bar{x} = 99{,}47$ şi $s = (99{,}58 - 99{,}36)/2 = 0{,}11$. Valorile obţinute prin calcul numeric au fost $\bar{x} = 99{,}45$ şi $s = 0{,}11$.

* În cazul probiturilor mai mici sau mai mari, valorile găsite pot fi afectate de erori prea mari.

Tabelul 2

i	1	2	3	4	5	6	7
x	99,27	99,39	99,44	99,49	99,49	99,55	99,57
y	3,65	4,24	4,65	5,00	5,35	5,76	6,35

Tabelul 3

INTERVALUL DE SIGURANŢĂ AL MEDIEI ($\mu_{inf.}$, μ_{sup}), DAT ÎN FRECVENŢE CUMULATE ŞI PROBITURI

N	$P = 95\%$		$P = 99\%$	
	$\mu_{inf.}$	$\mu_{sup.}$	$\mu_{inf.}$	$\mu_{sup.}$
5	10,7	89,3	1,8	98,2
	3,76	6,25	2,90	7,10
6	14,8	85,2	5,0	95,0
	3,96	6,05	3,36	6,65
7	18	82	7,9	92,1
	4,08	5,92	3,59	6,41
8	20	80	10,8	89,2
	4,16	5,84	3,76	6,24
9	22	78	13,2	86,8
	4,23	5,77	3,89	6,12
10	24	76	15,2	84,8
	4,29	5,78	3,97	6,03
11	25	75	17	83
	4,32	5,67	4,04	5,95
12	26	74	18	82
	4,36	5,64	4,08	5,92
13	27	73	20	80
	4,39	5,63	4,16	5,84
14	28	72	21	79
	4,42	5,58	4,19	5,80
15	29	71	22	78
	4,45	5,55	4,23	5,77
16	30	70	23	77
	4,48	5,52	4,26	5,74
17	30	70	24	76
	4,48	5,52	4,29	5,71
18	31	69	25	75
	4,50	5,50	4,33	5,67
19	32	68	26	74
	4,53	5,47	4,36	5,64
20	32	68	26	74
	4,53	5,42	4,36	5,64

Intervalul de încredere pentru medie se calculează pe baza tabelului 3 [8] completat cu probituri. Pentru $P = 95\%$ şi $N = 7$ se găsesc probiturile $\mu_{inf} = 4{,}08$ (18%) şi $\mu_{sup} = 5{,}92$ (82%). Se duc două paralele la axa absciselor prin aceste valori. Intersecţiile cu dreapta trasată reprezentînd selecţia, sînt în dreptul absciselor: $x_{inf} = 99{,}37$ şi $x_{sup} = 99{,}57$. Intervalul de încredere este $\bar{x} \pm \Delta\bar{x} = 99{,}47 \pm 0{,}10$.

Tabelul 3 a fost stabilit pe baza expresiei

$$\bar{x} \pm \Delta\bar{x} \text{ unde } \Delta\bar{x} = \frac{t(P, f)}{\sqrt{N}} s,$$

în care t (factorul Student) variază în funcţie de probabilitatea considerată P şi numărul gradelor de libertate $f = N - 1$. Se consideră probiturile (sau frecvenţa cumulată în procente) luate pe axa ordonatelor, de la care apoi se trece la valorile aferente x de pe axa absciselor.

Punctele corespunzătoare diferitelor valori ale selecţiei sînt reprezentate în cele de mai sus prin frecvenţa cumulată medie. Ele însă sînt variabile aleatoare

Tabelul 4

Media		Limitele			
		limita inferioară		limita superioară	
frecvența cumulată	probitul	frecvența cumulată	probitul	frecvența cumulată	probitul
20%	4,16	3%	3,13	45%	4,87
40%	4,75	14%	3,92	68%	5,47
60%	5,25	30%	4,48	85%	6,03
80%	5,84	53%	5,1	97%	6,87

se lărgește progresiv spre extremități, care are ca axă centrală, dreapta, trecînd prin valorile selecției. Stabilirea limitelor acestui domeniu se face pe baza unor tabele sau pe baza unor diagrame ca cea din figura 2 [9]. Dacă unul sau mai multe puncte (respectiv valori de observație) se află în afara limitelor trasate, se poate afirma cu siguranță (conform probabilității considerate 95% sau 99% — în cazul nostru 95% —), că selecția nu este distribuită normal. Valorile pot fi astfel eliminate din selecție.

Se trasează limitele domeniului de împrăștiere cu $P = 95\%$ pentru valorile selecției de mai sus. De pe

Tabelul 5

Selecția	Valori găsite (trecute în ordinea crescătoare)	Grafic		Numeric	
		$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s
Titrarea cromatometrică a tetrafenilboratului [10]	ml reactiv: 10,83; 10,84; 10,85; 10,87; 10,88; 10,89; 10,89; 10,90	10,87	0,025	10,87	0,022
Determinarea iodului în lichide biologice [11]	mg%: 195; 197; 198; 200 ; 201; 202; 204; 205	200	3,6	200,3	3,2
Determinarea sulfatului 1,4-dihidrazinei [12]	% în substanță: 98,78; 98,81; 99,0; 99,18; 99,27; 99,30; 99,35; 99,43; 99,63; 99,67; 99,72; 99,74	99,30	0,30	99,33	0,34
Determinarea sulfatului 1,4-dihidrazinoftalazinici [12]	% în comprimate: 98,21; 98,33; 98,38; 99,06; 99,08; 99,17	99,70	0,47	99,70	0,44

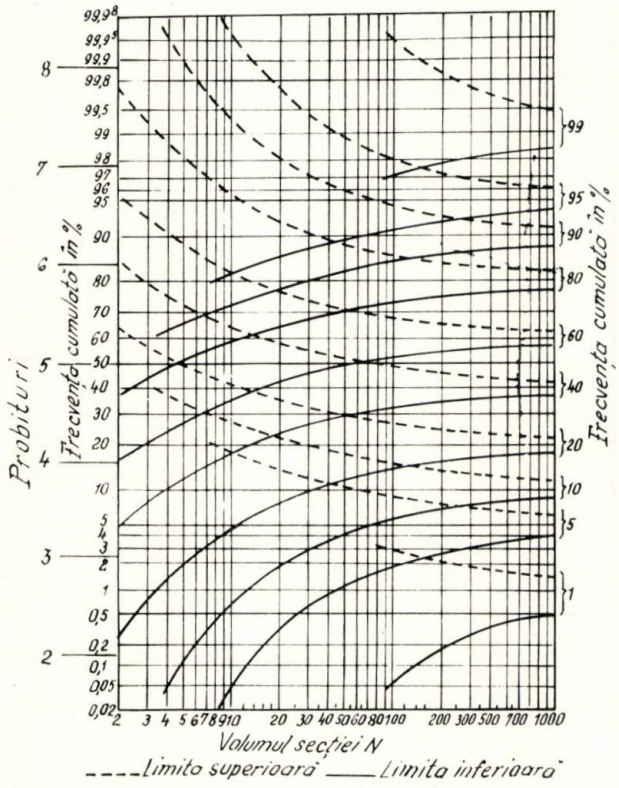


Fig. 2. Grafic pentru stabilirea domeniului de împrăștiere. (Probabilitatea unilaterală 95%).

și pot avea, pentru o probabilitate dată P (de ex. 99% sau 99%), valori între o frecvență minimă și una maximă. Astfel, în ansamblu, domeniul de împrăștiere al tuturor punctelor, este o bandă ce

diagrama din figura 2, pentru $N = 7$ și frecvența medie de 10% (respectiv probitul de 3,67) se găsește limita inferioară frecvența cumulată 0,3% respectiv probitul 2,25, iar limita superioară frecvența cumulată 30% respectiv probitul 4,5. Valorile pentru celelalte frecvențe cumulate sînt date în tabelul 4.

Pe verticalele corespunzătoare probiturilor medii 3,67 (frecvența 10%), 4,16 (frecvența 20%) . . . 5,84 (frecvența 80%) se trec prin puncte probiturile corespunzătoare limitelor inferioare și superioare date. Prin unirea acestor puncte se obțin limitele domeniului de împrăștiere căutat (fig. 1). Se constată că nici unul din punctele reprezentînd datele de observație nu se află în afara acestui domeniu.

Se dau în încheiere, în tabelul 4, pentru apreciere și comparație, cîteva exemple de selecții de date chimico-analitice la care s-au calculat parametrii $\bar{x}$ și s atît grafic cît și numeric.

Bibliografie

1. Ceaușescu, D., Revista de Chimie, Chimia analitică, nr. 3, 1971, p. 130.
2. Henning, H. J. și Wartmann, R., Ärtzliche Forschung, **12**, nr. 2, 1958, p. 60.
3. Henning, H. J. și Wartmann, R., Z. ges. Textilindustrie, **60**, nr. 1, 1958, p. 19.
4. Martin, H., Monatsberichte der Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 1959, Heft 7—10 Band 1, 389.
5. Fisher, R. A. și Yates, S., Statistical Tables for Biological Agricultural and Medical, Research, London and Edinburg, Oliver and Boyd Ed. IV, 1953.
6. Bliss, C. I., Science, **79**, 1934, p. 38.
7. Gregorwitz, Z., Kliman, Z. și Ruhl, F., Z. Anal. Chem. **214**, 1965, p. 20.
8. Martin, H., Faserforschung und Textiltechnik, **8**, nr. 5, 1957, p. 108.
9. Klein, H., Mitteilungsblatt für mathematischer Statistik, **6**, 1954, p. 140.
10. Schneer, A. și Hartmann, N., Acta Chim. Acad. Sci. Hung, **28**, 1961,p. 275.
11. Elias, St. și Elias, M., Acad. R.S.R. Baza Timișoara, Studii și cercetări științifice IV, nr. 1—2, 1957, p. 121.
12. Grecu, I. și Curea, E. Rev. de Chimie, nr. 7, 1966, p. 431.

▲ ▲ ▲

IONEL JIANU

Determinarea cantitativă în ultraviolet a înălbitorilor optici din detergenții Tim și Deval

D.C.543.422.6:661.185

The paper deals with the quantitative ultraviolet determination in the 300—400 mμ field of the optical bleachers used in the composition of the anionactive DEVAL and anionactive non ionic TIM detergents.

Principiul metodei

Înălbitorii optici sînt substanțe organice ce au proprietatea de a absorbi radiații în ultraviolet și de a emite radiații cu lungime de undă mai mare în vizibil, în special în domeniul albastru-violet sau albastru-verzui. Această culoare suprapusă peste albul-gălbui al fibrei dă o nuanță de alb mai strălucitor. Dacă se depășește cantitatea de înălbitor optimă, această compensare dispare și apar nuanțe nedorite.

Cu structuri dintre cele mai variate [1]: (derivați stilbenici simetrici sau asimetrici, derivați bis-(benzoxazol-2-il), derivați bis-(benzimidazol 2-il), derivați cumarnici, pirazolinici, naftalimidici, triazinil-pirenici, 2-stiril-benzoxazolici sau naftoxazolici), firmele producătoare consacrate CIBA-Geigy, Bayer, Sigma, Getica etc. reușesc să asigure un grad de alb cît mai ridicat pentru suporturile celulozice și sintetice [2—4].

În această lucrare se prezintă evaluarea cantitativă a înălbitorilor optici comerciali utilizați în detergenții de tip DEVAL și TIM. Aceste combinații organice au proprietatea de a absorbi radiații ultraviolete (fig. 1).

Întreprinderea de detergenți Timișoara a asimilat în paleta produselor sale detergenți pe bază de compoziții anionactive, sau anionactive și neionice, care includ înălbitori optici pentru fibre celulozice, lînă, și fibre sintetice, singular sau în amestec.

Partea experimentală

Trasarea curbei de calibrare

Se cîntăresc cu o precizie de 0,0002 g, circa 0,1—0,2 g înălbitor optic etalon într-un pahar Berzelius

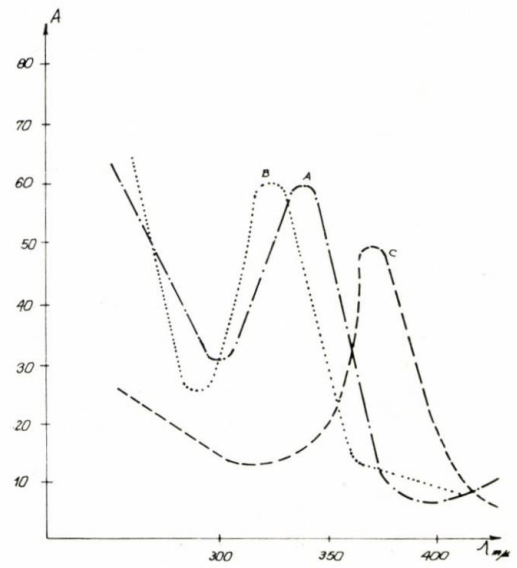


Fig. 1. Curbele de absorbție în ultraviolet ale înălbitorilor optici A, B, C.

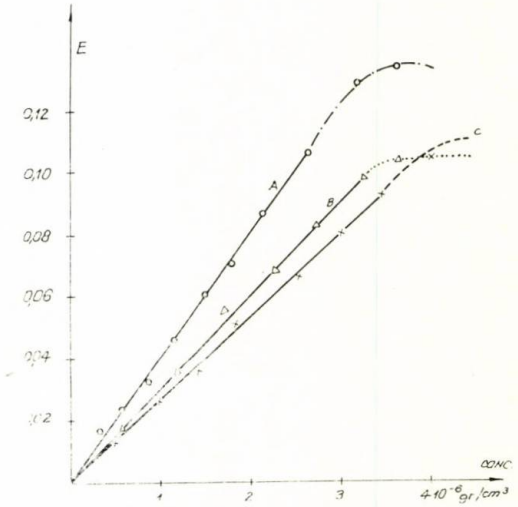


Fig. 2. Curbele de calibrare pentru înălbitorii optici A, B, C.

Tabelul 1

REZULTATELE DETERMINĂRILOR CANTITATIVE ALE ÎNĂLBITORILOR OPTICI COMERCIALI A, B, C, ÎN DETERGENȚII DEVAL-LUX DEVAL UNIVERSAL ȘI TIM

Produsul		Înălbitori optici												Eroarea relativă		
		cantitatea existentă, %			cantitatea adăugată, %			cantitatea găsită, %			cantitatea teoretică totală, %					
		A	B	C	A	B	C	A	B	C	C	A	B	A	B	C
DEVAL UNIVERSAL	1	0,1	—	0,192	0,11	—	—	0,215	—	0,193	0,21	—	0,192	+2,5	—	0,52
	2	0,12	—	0,21	0,14	—	—	0,261	—	0,21	0,26	—	0,21	+0,385	—	0,—
	3	0,14	—	0,20	0,15	—	—	0,29	—	0,20	0,29	—	0,20	0,—	—	0,—
	4	0,11	—	0,24	0,2	—	—	0,312	—	0,24	0,31	—	0,24	+0,645	—	0,—
	5	0,098	—	0,22	0,18	—	—	0,27	—	0,22	0,278	—	0,22	−2,97	—	0,—
	6	0,13	—	0,195	0,25	—	—	0,38	—	0,194	0,38	—	0,195	0,—	—	0,51
DEVAL LUX	1	0,12	—	0,24	0,10	—	0,15	0,22	—	0,388	0,22	—	0,39	0,—	—	0,51
	2	0,11	—	0,23	0,15	—	0,19	0,26	—	0,42	0,26	—	0,42	0,—	—	0,—
	3	0,089	—	0,21	0,11	—	0,20	0,20	—	0,408	0,199	—	0,41	0,51	—	0,73
	4	0,15	—	0,22	0,18	—	0,10	0,327	—	0,318	0,33	—	0,32	0,612	—	0,63
	5	0,12	—	0,22	0,2	—	0,13	0,32	—	0,35	0,32	—	0,35	0,—	—	0,—
	6	0,11	—	0,21	0,17	—	0,11	0,279	—	0,329	0,28	—	0,32	0,36	—	0,30
TIM-TIM	1	0,06	0,22	—	—	0,2	—	0,06	0,42	—	0,06	0,42	—	0,—	0,—	—
	2	0,05	0,28	—	—	0,25	—	0,05	0,53	—	0,05	0,53	—	0,—	0,—	—
	3	0,03	0,25	—	—	0,15	—	0,03	0,40	—	0,03	0,40	—	0,—	0,—	—
	4	0,09	0,3	—	0,1	0,18	—	0,19	0,487	—	0,19	0,48	—	0,—	0,63	—
	5	0,05	0,28	—	0,15	0,30	—	0,20	0,58	—	0,20	0,58	—	0,—	0,—	—
	6	0,07	0,23	—	0,18	0,28	—	0,25	0,508	—	0,25	0,51	—	0,—	0,39	—

de 50 cm³, și se ampastează, dacă este cazul, și apoi se dizolvă produsul în solvent sau în sistemul de solvenți corespunzători, (apă, alcool etilic, cloroform, apă/amoniac/etanol, etc). Se transvazează cantitativ conținutul paharului într-un balon cotat de 1000 cm³, se completează la semn și se procedează la eventuale diluții dacă este cazul, în baloane cotate de 100 sau 250 cm³. Se obțin concentrații de ordinul (10^{-6} g/cm³) care se înregistrează în domeniul ultraviolet la lungime de undă caracteristice tipului de înălbitor optic: 375 mμ pentru înălbitorul A, 348 mμ pentru înălbitorul B, 345 mμ pentru înălbitorul C.

Curba de extincție, în funcție de concentrație, indică domeniul de liniaritate al legii Lambert-Beer (fig. 2) ($0—4 \cdot 10^{-6}$ g/cm³).

Aparatură folosită și condiții de înregistrare

Spectrofotometru SP. 700 A pentru ultraviolet și vizibil, firma Pye Unicam, Anglia, domeniul de înregistrare 200—400 mμ, 0—110% T, rezoluție 2, viteză de explorare 3 (30 mμ/min), coeficient de amortizare zgomot 2, viteza diagramei 90 inch/oră, program energetic automat, celule din cuarț „UV-grade" d = 10 mm, fotomultiplicator.

Mod de lucru recomandat

Se cîntăresc aproximativ 0,5 g detergent cu o precizie de 0,0002 g într-un pahar Berzelius de 50 cm³, se dizolvă în apă distilată sau alcool. Se transvazează cantitativ conținutul paharului la balon cotat de 250 cm³, se aduce la semn și se procedează la eventuale diluții dacă este necesar. Se măsoară extincția soluției, iar din curba de etalonare se obține cantitatea de înălbitor optic din proba de analizat, sau se folosește următoarea relație:

$$\% \text{ înălbitor optic} = \frac{A.100}{A_{1\%}^{1\text{ cm}}\ a.d.}$$

unde:

A reprezintă absorbanța soluției de analizat în ultraviolet;

$A_1^{1\text{ cm}}_{\%}$ — coeficientul de extincție molară exprimat în g/l. cm;

a — cantitatea de detergent luată în analiză, exprimată în g;

d — grosimea cuvei exprimată în cm;

Se va ține cont și de diluțiile suplimentar făcute.

Concluzii

Rezultatele obținute sînt redate sintetic în tabelul 1.

De remarcat că, în această metodă nu deranjează prezența celorlalte substanțe tensioactive, anionactive sau neionice din compoziția detergentului, deoarece acestea absorb sub 300 mμ.

În practică se va evita expunerea prelungită a soluției de analizat la lumina zilei, deoarece componența ultravioletă poate favoriza izomerizarea fotochimică a structurilor stilbenice și obținerea unor produși cu maxime de absorbție deplasate spre lungimi de undă mai mici.

Erorile de analiză sînt cuprinse în intervalul de ±1%, și depind de felul cum se respectă condițiile analitice. Reproductivitatea metodei este de ±0,25%. Este de asemenea important de subliniat faptul că pentru determinarea cantitativă exactă a înălbitorilor optici poate fi folosită în acest caz și curba de absorbție a produsului de la punctul izobestic, care este independentă de conținutul în cele două forme izomere, cu specificația că în acest caz se va ține cont și de absorbția propriu-zisă a substanțelor tensioactive din compoziția detergentului.

Bibliografie

1. * * * Rundschau CIBA — Geigy, nr. 1, 1973, p. 9.
2. Lanter, J., CIBA Rundschau nr. 13, 1960, p. 26.
3. Anders, G., Textilveredlung nr. 3, 1968, p. 116
4. Zweidler, R., Textilveredlung nr. 4, 1969, p. 75

▲ ▲ ▲

O prezență de prestigiu a chimiei românești

Interviu cu FRANTISEK ŽUREK, adjunct al ministrului comerțului exterior al R. S. Cehoslovace

În ultima decadă a lunii iunie a. c. s-a desfășurat în R. S. Cehoslovacă, la Bratislava cea de-a 7-a ediție a Tîrgului internațional de produse chimice INCHEBA. Participantă pentru a cincea oară la tîrg, România a prezentat și în acest an o gamă largă de produse chimice de bază, petrochimice, fibre sintetice, anvelope și articole tehnice din cauciuc, medicamente, cosmetice, coloranți, lacuri etc. Pavilionul românesc a înregistrat zilnic un mare aflux de vizitatori. Specialiști din domeniul industriei chimice ai țării-gazdă, reprezentanți ai firmelor de comerț exterior cehoslovace, ai altor firme străine au purtat discuții și tratative cu delegații întreprinderilor de comerț exterior din România aflați la tîrg.

Printre oaspeții de onoare ai pavilionului românesc s-au numărat Josef Lenart, membru al Prezidiului C. C. al P. C. Cehoslovac, prim-secretar al C. C. al P. C. din Slovacia, Petr Čolotka, membru al Prezidiului C. C. al P. C. Cehoslovac, prim-ministru al guvernului R. S. Slovace, alți conducători de partid și de stat cehoslovaci.

Tîrgul internațional INCHEBA a prilejuit și o confruntare a produselor chimice destinate consumului larg al populației, în cadrul unui concurs special organizat. Gama de produse cosmetice „Margareta", realizată de întreprinderea „Miraj" din București, a primit medalia de aur a concursului. Cu „Diploma de onoare" pentru calitățile deosebite și pentru prezentare au fost distinse produsele cosmetice „Belatrix" și „Eva Lux" (realizate de „Miraj" — București), lacul fixativ pentru păr „Femina" („Farmec" — Cluj-Napoca), săpunul „Catifelin" („Stela" — București) și detergentul „Biotim" (Întreprinderea de detergenți-Timișoara).

Presa, radioul și televiziunea au acordat spații largi prezenței românești la tîrg, remarcînd atît diversitatea cît și calitatea produselor expuse.

Cu acest prilej, Frantisek Žurek, adjunct al ministrului comerțului exterior al R. S. Cehoslovace, a răspuns cu amabilitate la solicitarea Revistei de chimie, acordînd un interviu, pe care-l publicăm mai jos.

ÎNTREBARE: *Stimate tovarășe ministru, după cum știți, industria chimică din România participă la INCHEBA pentru a cincea oară consecutiv. Vă rugăm să ne spuneți cum apreciați prezența românească la ediția de față a tîrgului.*

RĂSPUNS: Este pentru noi un prilej de satisfacție să salutăm și în acest an prezența, devenită tradițională, a României la INCHEBA, cu atît mai mult cu cît pavilionul dvs. ne-a produs o impresie deosebită. Ne bucură faptul că cetățenii cehoslovaci au putut cunoaște direct realizările excepționale ale industriei chimice românești care obține astăzi, în numai trei zile, întreaga producție de acum un sfert de veac.

Aș remarca în special sortimentul deosebit de larg al producției chimice românești, înfățișat aici la tîrg ca și prezentarea sugestivă a exponatelor, imaginilor și datelor atît de concludente pentru nivelul pe care l-ați atins în acest domeniu.

ÎNTREBARE: *Sîntem martori aici, la INCHEBA'75 ai unei imagini elocvente a potențialului industriei chimice cehoslovace. Cititorii noștri care urmăresc cu atenție dezvoltarea chimiei pe glob, ar fi interesați să afle o serie de date și cifre în acest sens.*

RĂSPUNS: Într-adevăr, INCHEBA'75, care prilejuiește o confruntare prietenească a realizărilor obținute de industria chimică din cele 20 de țări participante, oferă un tablou cuprinzător al industriei chimice cehe și slovace. Dinamismul chimiei cehoslovace este de altfel propriu întregii economii a țării noastre.

În acest an jubiliar pentru noi, cînd am sărbătorit a 30-a aniversare a eliberării Cehoslovaciei, producția industrială este de 8 ori mai mare decît în anul 1937. Numai Slovacia furnizează astăzi o producție industrială dublă față de cea obținută în 1937 de întreaga Cehoslovacie.

Chimia — ramura cea mai dinamică a economiei noastre — va înregistra la finele acestui cincinal o creștere de 55%. Elocvent este faptul că ponderea industriei chimice, fără a include producția de celuloză și hîrtie, de fibre sintetice și de cauciuc, în totalul producției industriale a Cehoslovaciei este de 13%. Chimizarea, acest proces care definește pătrunderea chimiei în tot mai multe sfere ale vieții cotidiene, se face puternic resimțită și în Cehoslovacia. Voi da în acest sens doar două exemple care, nădăjduiesc să fie edificatoare pentru cititori: Odată încheiată prima etapă de construcție a complexelor petrochimice cehe și slovace și cu intrarea în funcțiune a noilor instalații de realizare a p. v. c., polietilenei și polipropilenei, totalitatea producției de materiale plastice va atinge în Cehoslovacia cifra de 500 000 tone/an iar consumul va reprezenta 33 kg pe locuitor. Aplicarea acestora în raport cu anul 1970 va crește în construcțiile mecanice de 1,6 ori, în industria construcțiilor de 1,7 ori, iar în industria alimentară de 3,6 ori.

Referitor la agricultură este interesant de arătat că planul cincinal actual prevede creșterea producției de îngrășăminte complexe granulate de 2,5 ori față de 1970. Drept urmare, în 1975 consumul mediu de îngrășăminte industriale pe un ha de teren agricol va atinge 220 kg substanțe nutritive și pînă la 400 kg la un ha de pămînt arabil.

ÎNTREBARE: *Care este în acest context, evoluția comerțului exterior cehoslovac de produse chimice?*

RĂSPUNS: Evident, comerțul exterior de produse chimice al R. S. Cehoslovace se înscrie și el pe o linie ascendentă. Aș menționa, de pildă, că în anul 1974 importul de produse chimice, farmaceutice și de petrol din țările socialiste a cunoscut o creștere de 18,1%, iar exportul de 10,5%, ceea ce pe ansamblu indică o sporire netă a volumului fizic de schimburi.

În ce privește schimburile cu țările nesocialiste, acestea au înregistrat și ele creșteri importante: importurile cu 64,5%, iar exportul cu 71,7% (desigur, într-o anumită măsură, aici și-a spus cuvîntul creșterea prețurilor atît la import cît și la export).

ÎNTREBARE: *V-am ruga să vă referiți la schimbul de produse chimice dintre România și Cehoslovacia.*

RĂSPUNS: Cunoașteți, desigur, că schimburile comerciale dintre țările noastre au o bogată tradiție, R. S. Cehoslovacă situîndu-se pe locul al treilea în comerțul exterior al României cu țările socialiste. În acest an volumul de schimburi în domeniul chimiei crește cu circa 20% față de 1974.

Sînt în curs de pregătire trei cooperări în producție (pesticide, produse auxiliare, fracția C_5 din benzinele de piroliză), ceea ce va însemna nu numai o creștere, dar în același timp o îmbunătățire calitativă a colaborării, ponderea principală urmînd să aparțină cooperării. Scontăm ca în anul 1976 circa un sfert din volumul schimburilor noastre comerciale în domeniul chimiei să revină cooperării în producție.

Așteptăm cu plăcere și justificat interes firmele românești de comerț exterior la INCHEBA'76.

Interviu realizat de
IULIU RUȚĂ

noutăți pe meridiane

Perspective în bioinginerie

Lipsa tot mai acută a unor materii prime naturale organice folosite în prezent în principal drept surse de energie, precum și creșterea prețului țițeiului în ultimii doi ani au generat în numeroase țări studii de perspectivă cu privire la orientarea activității de cercetare spre noi posibilități de dezvoltare a producției de polimeri, precum și de alte produse organice pornind de la alte resurse. Într-o conferință axată pe această temă care a avut loc în februarie a. c. la Londra s-a subliniat din nou faptul că chimiștii din actuala generație trebuie, în activitatea lor de cercetare și dezvoltare, să nu omită că natura realizează sinteze chimice complexe la niveluri energetice foarte scăzute și în condiții fizice (de temperatură și presiune) foarte blînde, care implică, în comparație cu actualele condiții de lucru din industria chimică, un consum de energie sensibil redus.

Pornind de la aceste premise, se cere ca biochimia să treacă la o mai intensă exploatare a microorganismelor în folosul industriei chimice, iar prin activitatea de cercetare să se acumuleze noi cunoștințe în legătură cu mecanismul enzinelor și cu funcțiile catalitice ale acestora. O cunoaștere completă a acestor fenomene poate duce la deschiderea de noi posibilități de sinteză a unor compuși chimici fără intervenția directă a vreunui factor biologic. În prezent, una dintre principalele preocupări în acest domeniu, atît pentru biochimiști, cît și pentru bioingineri, o constituie obținerea proteinelor din hidrocarburi; mulți experți apreciază însă că acesta este doar un început.

Astfel, de pildă, s-a emis afirmația cu totul justificată că în petrochimie și în prelucrarea țițeiului actualele procese de cracare termică sau de piroliză, în care hidrocarburile superioare sînt desfăcute în molecule mai mici cu pierderi energetice mari și cu distrugeri de asemenea mari de hidrocarburi prin cocsificare, ar trebui înlocuite cu procese biologice. Mai mult decît atît, dacă în prezent peste 90% din întregul consum mondial de combustibili sînt transformate în bioxid de carbon fie în termocentrale, fie în motoare, se consideră că sarcina generației următoare de chimiști constă în găsirea unor soluții de folosire a bioxidului de carbon ca sursă de carbon pentru toate procesele de sinteză avînd ca exemplu viața vegetală.

Un alt domeniu de la care se așteaptă rezultate interesante din partea biochimiei este cel al prelucrării actualelor procese petrochimice. Se apreciază că actualele procese petrochimice sînt mult prea rigide, întrucît nu pot prelucra și deci folosi ca materie primă decît hidrocarburi între C_1 și C_{20}. Se consideră necesară realizarea unor procese biochimice care să permită o elasticitate mai mare în ceea ce privește materiile prime folosite. De asemenea, este necesară găsirea unor condiții mai blînde de fixare a azotului atmosferic în fabricarea amoniacului care să consume mai puțină energie.

Se întrevăd de asemenea progrese, în biochimie și bioinginerie în privința îmbunătățirii actualelor randamente din procesul de piroliză, respectiv găsirea unor mijloace mai economice, în principal din punct de vedere energetic, pentru hidrogenarea cicloalcanilor și a cicloalchenelor, în vederea recuperării lor sub formă de hidrocarburi aromatice.

Procesele de extracție cu solvenți, care sînt de asemenea mari consumatoare de energie, mai ales sub formă de căldură pentru recuperarea solvenților, trebuie înlocuite cu procese mai economice. În acest domeniu s-a sugerat, de exemplu, găsirea unor condiții potrivite pentru polimerizarea etilenei din amestecul de gaze de piroliză și separarea polietilenei formate, respectiv comasarea proceselor de separare și polimerizare într-un singur proces.

Toate aceste idei sînt generate în ultimă analiză de criza de resurse energetice, care în perspectivă va pune într-o acută concurență polimerii cu materialele tradiționale. De pe acum, sticla produsă într-o instalație modernă costă, pe unitatea de volum, jumătate din costul oricărui material înlocuitor obținut prin sinteză. Din aceste motive unii specialiști apreciază că înlocuirea lemnului sau a hîrtiei cu produse petrochimice este total contraindicată, întrucît în timp ce ultimele rezultă din materii prime în curs de epuizare, primele folosesc energia solară și bioxidul de carbon. Pornind de la aceste realități, există tot mai frecvent concepții care consideră că înșiși polimerii convenționali trebuie obținuți prin procedee noi. Astfel, caprolactama poate fi obținută prin fotosinteza ciclohexanului și a clorurii de nitrosil, iar hexametilendiamina prin electroliza acrilonitrilului.

Utilizarea directă a bioxidului de carbon în procesele de sinteză chimică va reprezenta un salt calitativ deosebit de important în progresul întregii omeniri, întrucît în acea etapă actualii combustibili vor căpăta o dublă utilizare, cea actuală de combustibili și, simultan, de sursa de materii prime pentru industria chimică.

De altfel, problema necesității unei cotituri în dezvoltarea industriei chimice în perspectivă nu se reflectă numai prin ideile amintite, axate pe posibilitățile de viitor ale biochimiei și ale bioingineriei. Publicațiile recente de specialitate dezvăluie numeroase căi de cercetare atacate sau cu perspectiva de a fi atacate în viitor, pentru orientarea industriei chimice spre folosirea unor materii prime care se regenerează sub ochii noștri, cum ar fi vegetația, și a unor procese sensibil mai economice din punct de vedere energetic.

Toate prognozele indică în mod cu totul justificat și rațional o dezvoltare susținută a petrochimiei în următoarele decenii, problemele legate de înlocuirea unora dintre produsele petrochimice cu materii prime vegetale constituind o preocupare a multor institute de cercetare. Astfel, la Centrul de cercetări regionale din sud al Departamentului Agriculturii din S.U.A. s-au efectuat cercetări bazate pe obținerea unor plastifianți pe bază de ulei de in, în locul dioctilftalatului, la pastifierea policlorurii de vinil. Plastifianții noi se bazează pe amidele acizilor grași și deocamdată nu sînt încă economici, deși au proprietăți de plastifiere mai bune decît ftalații.

Un alt exemplu, îl constituie uleiul de cactus sulfonat, care poate fi folosit ca lubrifiant în locul uleiurilor rezultate prin prelucrarea țițeiului. De asemenea, pentru fabricarea de poliuretani, se cercetează polioli rezultați din uleiuri epoxidate și trimetilolpropan sau hidrați de carbon de tipul zaharidelor.

O activitate de cercetare foarte susținută se duce pe linia obținerii unor detergenți din materii prime vegetale, cunoscîndu-se dificultățile pe care le produce în lupta pentru combaterea poluării mediului înconjurător detergenții realizați de industria petrochimică și fosfații adăugați.

La Centrul de cercetări regionale din nord al Departamentului Agriculturii din S.U.A., 60—70% din fondul de timp al cercetarii sînt afectate posibilităților de valorificare a cerealelor ca materii prime în industria chimică. Unul dintre exemple este amidonul, care poate fi folosit ca material de umplutură și ca agent de întărire în poliuretani de tip poliesteric și în cauciucuri. Un poliol glucozidic preparat din amidon poate fi folosit la fabricarea unor spume poliuretanice rigide care prezintă o rezistență îmbunătățită la flacără.

În cadrul aceluiași centru de cercetare s-a studiat și obținerea acidului erucic din uleiurile vegetale în vederea fabricări nylonului 1 313, care a ajuns să fie realizat pe această cale pe scară industrială. Un procedeu similar cuprinzînd patru faze și folosind ca materie primă uleiul de soia permite obținerea nylonului 9.

În Franța poliamida Rilsan se produce de peste 15 ani din uleiuri vegetale. În Columbia, în cadrul unui amplu program de cercetare pentru dezvoltarea țărilor Americii Latine, se

studiază utilizarea uleiurilor vegetale ca materii prime pentru obținerea unor polimeri care să înlocuiască cauciucul polibutadienic.

Chem. Eng. 5/1975; ECN 674/1975.

Perspective în dezvoltarea industriei petrochimice

Așa cum era de așteptat, printre implicațiile economice pe care le-a generat creșterea prețului țițeiului în ultimii doi ani pe plan mondial figurează și problema dezvoltării industriei petrochimice în noile condiții create, respectiv în situația în care produsele finite ale acestei ramuri și, în special, polimerii sintetici fabricați din materii prime mai scumpe vor putea să înlocuiască în continuare, într-un ritm tot atît de susținut, materialele convenționale. Din acest motiv, în majoritatea țărilor care dispun de o industrie petrochimică dezvoltată s-au elaborat studii de prognoză axate pe perspectivele acestei ramuri. Din lucrările publicate recent în revistele de specialitate se desprind următoarele aspecte:

— industria petrochimică va cunoaște în perspectivă o dezvoltare destul de susținută nu numai datorită faptului că produsele rezultate (fibre sintetice, materiale plastice, cauciucuri sintetice) sînt deosebit de utile omului și au devenit de neînlocuit, ci și datorită faptului că petrochimia oferă o cale deosebit de avantajoasă de valorificare a unor materii prime folosite pînă nu de mult drept combustibili. În sensul susținerii acestei afirmații se arată că din 100 l benzină, cu care se pot parcurge cu un turism 1000 km, se pot fabrica fie 21 de cămăși din poliesteri și 6 containere de gunoi, fie 160 m conducte de apă pentru alimentarea locuinței și o anvelopă de autoturism, valoarea adăugată benzinei la produsele finite fiind în raportul de 25:1.

În industria petrochimică o pondere importantă în activitatea de cercetare și de dezvoltare o ocupă reproiectarea instalațiilor pentru a optimiza consumul de energie. Cu prilejul unei conferințe internaționale de petrochimie care a avut loc în luna februarie a c la Londra directorul engineeringului firmei vest-germane Hoechst a menționat că din totalul cheltuielilor cu engineeringul acestei firme 11% sînt destinate optimizării utilizării energiei.

Cu prilejul aceleiași conferințe s-a subliniat ponderea crescîndă a gazelor naturale în industria petrochimică vest-europeană. În continuare se indică ponderea gazelor naturale în totalul materiilor prime folosite în fabricarea metanolului și a industriei de azot în anul 1974 în țările vest-europene:

	Metanol,	Industria azotului, %
Olanda	100	100
Belgia	—	75,5
R. F. Germania	12	41,5
Anglia	90	92,2
Franța	85	66,6
Italia	25	67,5

În S.U.A., pe baza unui studiu efectuat de Compania Mc Graw-Hill, investițiile efectuate în anul 1975 în industria petrochimică a acestei țări vor atinge 740 mil. dolari, sumă care reprezintă cu peste 50% din suma investită în anul 1974, și mai mult decît dublul sumei investite în anul 1973 (340 mil. dolari). Pentru comparație trebuie menționat că investițiile prevăzute a se realiza în S.U.A. în rafinării cresc, în aceeași proporție, de la 2,35 miliarde dolari în anul 1974, la 3,69 miliarde dolari în anul 1975.

Revista nord-americană Chemical Engineering a efectuat în luna martie a.c. un sondaj la marile companii nord-americane, cu intenția de a cunoaște punctul de vedere al acestora cu privire la dezvoltarea industriei petrochimice în următorii 10—15 ani. Din acest sondaj rezultă următoarele:

— În S.U.A. industria petrochimică se va dezvolta în următorii 10—15 ani cu un indice mediu anual de 6—8%, ceea ce reprezintă dublul indicelui de creștere a venitului național brut (prevăzut la 3,5—4% an) și de trei pînă la patru ori mai mare decît indicele de creștere a producției de combustibil. Limitarea creșterii producției de combustibili din țiței se datorește atît creșterii prețului acestora, cît și măsurilor luate pentru reducerea consumului de energie.

— Ținînd seamă de indicele redus de creștere a producției de combustibil lichid, în anul 1985 se apreciază că în S.U.A. consumul de hidrocarburi lichide din țiței pentru industria petrochimică va crește de la 6% în 1975, la 9% în 1985.

— Conform previziunilor făcute de Compania Mobil Oil, indicele mediu anual de creștere a producției principalelor produse petrochimice este următorul:

	1976—1980, %	1980—1985, %
etilenă	8—9	6—7
propilenă	8—9	7
butadienă	5	4
benzen	7	5
toluen	4	2—3
paraxilen	14	9

— În S.U.A., în următorii ani, se întrevede o mai mare integrare a instalațiilor pe platformele petrochimice. Marile companii investesc în ultimul timp fonduri tot mai însemnate pentru valorificarea superioară a materiilor prime și intermediare pe platformele unde acestea rezultă.

Astfel, etilena și propilena vor fi transformate în polimerii corespunzători pe platformele care dețin instalații de piroliză, iar oxoalcoolii vor fi transformați în plastifianți pe platformele în care sînt amplasate instalațiile de oxosinteză și ele, la rîndul lor, amplasate în apropierea instalațiilor de piroliză. Această acțiune de integrare masivă, care duce la economii de investiții și de energie pentru transport, permite o compensare în oarecare măsură a creșterii costului materiilor prime.

Chem. Eng. 7/75 ECN 674/1975.

Noi aspecte în legătură cu toxicitatea clorurii de vinil

Este binecunoscut faptul că în concentrații ridicate clorura de vinil provoacă cancer la ficat și că în urma cercetărilor efectuate în S.U.A., s-a legiferat limita maximă de clorură de vinil admisă în atmosfera zonei de lucru de 1 p.p.m. Cu toate protestele producătorilor, ei au fost constrînși prin lege să ia măsurile necesare pentru asigurarea etanșeității instalațiilor în asemenea măsură încît aerul respirat de operatori să nu depășească limita admisă menționată.

Cel mai mare producător de policlorură de vinil din S.U.A. este compania Goodrich, care dețin 20% din capacitatea totală instalată, existentă în această țară.

Compania Goodrich a cheltuit circa 42 mil. dolari în ultimii trei ani pentru a reduce la toate instalațiile pe care le deține concentrația în clorură de vinil monomer. În urma eforturilor depuse, concentrația în monomer a reușit să fie redusă de la 40 la 6 p.p.m. în zonele de lucru, și pentru a respecta condițiile impuse de legile în vigoare a echipat pe operatori cu aparate individuale de respirație, care asigură menținerea concentrației de monomer, în aerul respirat, la 1 p.p.m. Măsurile luate în S.U.A. în legătură cu protecția oamenilor împotriva acțiunii clorurii de vinil au generat o serie de studii și măsuri de etanșare a instalațiilor de monomer și polimer și în alte țări. Astfel, în Norvegia, deși nu există o limită legală în privința concentrației de clorură de vinil monomer în atmosferă, compania Norsk Hidro și-a oprit instalațiile pe care le deține (60 000 t/an policlorură de vinil) operînd modificări menite să reducă conținutul de monomer din atmosferă în limitele prevăzute de standardul nord-american (sub 1 p.p.m.). Recent, această companie a comunicat că instalațiile care pot funcționa în condițiile amintite au fost pornite și că restul capacităților de producție care mai degajă încă 4—5 p.p.m. clorură de vinil sînt supuse unor modificări, urmînd a fi puse în funcțiune după atingerea limitei de noxe prescrisă de standardul nordamerican.

Problema nocivității clorurii de vinil și a polimerului corespunzător are implicații mult mai largi. În Franța, marii producători de ape minerale au renunțat la folosirea de butelii de policlorură de vinil revenind la butelii din sticlă

și în prezent consumatorii de policlorură de vinil reexaminează utilizarea acesteia în ambalaje alimentare.
În afara toxicității monomerului, recent, profesorul Maltoni, de la Spitalul din Bologna, a făcut o comunicare cu privire la toxicitatea polimerului folosit la ambalajele alimentare. Din lucrarea prezentată în sesiunea Academiei de Științe din Stocholm la 10 martie reiese că din experiențele efectuate pe animale de laborator a rezultat că riscul de îmbolnăvire de cancer în urma consumării alimentelor și băuturilor ambalate în policlorură de vinil este mare deoarece alimentele extrag din ambalaj cantități de monomer, în proporții diferite, în funcție de natura alimentului, de durata de conservare și de condițiile de conservare. Cercetările au fost făcute în principal pe uleiul vegetal conservat în butelii de policlorură de vinil. Rezultatele obținute impun, după părerea autorului, stabilirea unor standarde care să precizeze condițiile exacte în care este posibilă utilizarea unor astfel de ambalaje la alimente.

De altfel, în S.U.A., unde s-a dovedit acum trei ani că policlorura de vinil migrează în whisky, s-a interzis folosirea buteliilor din P.V.C. la ambalarea băuturilor.

În afară de pericolele menționate în cazul utilizării policlorurii de vinil neplastifiate, mai trebuie adăugate și pericolele grave pe care le aduc plastifianții folosiți la foliile plastifiate destinate ambalării alimentelor. Ca plastifianți se folosesc, în general, esterii alcoolilor superiori cu anhidrida ftalică. Este cunoscută tendința de migrare a plastifianților din folii, în timpul simplei lor conservări. În contact cu alimentele și, în special, în contact cu carnea, bogată în enzime, există riscul unei migrări accelerate a acestor plastifianți în alimente. Or, în stomac acești plastifianți sînt hidrolizați în alcooli și anhidridă ftalică, după cum și Conterganul (Talidomidul) al cărui efect teratogen a generat în urmă cu un deceniu multe victime în Europa de vest, este hidrolizat la acid glutamic și anhidridă ftalică. Întrucît acidul glutamic este un aminoacid esențial, efectul teratogen nu poate fi pus decît pe seama anhidridei ftalice. Or, dacă în cazul Conterganului au fost victime numai ca efect al consumului unui medicament tranchilizant, reflectîndu-se asupra unui număr relativ redus de oameni, în cazul ambalării alimentelor în folii din P.V.C. plastifiate, cum acestea sînt consumate de întreaga populație zilnic, pericolul capătă dimensiuni sociale. La toate aceste aspecte mai trebuie adăugat și efectul negativ pe care îl aduce policlorura de vinil asupra mediului înconjurător, întrucît deșeurile din P.V.C. nu sînt biodegradabile și pentru a fi distruse trebuie incinerate, situație în care se degajă în atmosferă, în afară de bioxid de carbon, și acid clorhidric, al cărui efect nociv și corosiv este binecunoscut.
Toate aceste aspecte obligă atît pe producătorii cît și pe consumatorii de policlorură de vinil să reexamineze cu multă responsabilitate actualele întrebuințări ale P.V.C., orientîndu-se spre articole cu întrebuințare îndelungată, și nu spre ambalaje cu o singură întrebuințare, și mai ales spre ambalaje destinate alimentelor.

Chem. Eng. 7/1975. ECN nr. 680/1975.

Perspective în industria de îngrășăminte

Un studiu efectuat la începutul acestui an în cadrul Universității de stat din New York în legătură cu perspectivele industriei de îngrășăminte pînă în anul 1980 a dus la concluzia că pe măsura creșterii populației industria de îngrășăminte trebuie dezvoltată într-un ritm deosebit de susținut, pentru a se putea îmbunătăți condițiile de alimentație a omenirii. Din rezultatele obținute în agricultură în ultimii douăzeci de ani se poate afirma că jumătate din sporul de recoltă obținută se datorește folosirii intensive a îngrășămintelor chimice, ceilalți factori fiind: creșterea suprafețelor cultivate, extinderea irigațiilor, folosirea unor cantități mai mari de pesticide și a unor pesticide mai selective, îmbunătățirea sorturilor de semințe, precum și a unor tehnologii agricole superioare. Conform acestui studiu, se apreciază că în următorii 10—20 ani ponderea pe care o va deține folosirea îngrășămintelor în creșterea producției de cereale se va menține aceeași ca și în ultimii douăzeci de ani, respectiv tot 50%.
În perioada 1953—1973, producția mondială de cereale a crescut de la 775 mil, t la 1 137 mil t. În mod asemănător a crescut și producția altor culturi vegetale alimentare și nealimentare. Creșterea producției de cereale a fost substanțial mai mare decît cea a populației, fenomen care a făcut posibil ca producția de cereale pe locuitor, medie pe plan mondial, să crească de la 296 kg în 1953 la 355 kg în 1973.
De pe la mijlocul anului 1973 s-a făcut resimțită pe plan mondial o criză destul de acută de îngrășăminte. Se estimează că cererea depășește oferta cu 5—10%, situație care a generat creșterea prețurilor îngrășămintelor și a materiilor prime cu 100 pînă la 300%. Această criză se apreciază că se va menține cel puțin pînă în anul 1980.
Consumul mondial de îngrășăminte continuă să crească cu un indice mediu anual de 7%. Creșterea populației și a venitului mediu pe locuitor, care permit creșterea consumului de alimente, nu sînt compensate pe plan mondial de actualul

Tabelul 1

	1953	1963	1973	1980	1981
întreaga lume:					
— populație, mil.	2615	3162	3861	4457	4552
— consum îngrășăminte, mil. t.	17,4	33,9	77,4	116	122
— cereale producție, mil. t	775	980	1371	1575	1607
— consum de îngrășăminte, kg/locuitor	6,7	10,7	20,0	26,0	26,8
— cereale producție, kg/locuitor	296	310	355	353	353
țări dezvoltate:					
— populație, mil.	886	983	1087	1169	1181
— consum îngrășăminte, mil.t.	15,9	29,3	59,8	85	89
— cereale producție, mil. t	397	496	741	820	835
— consum de îngrășăminte, kg/locuitor	18,3	29,8	55,0	72,7	75,4
— cereale producție, kg/locuitor	458	505	682	701	707
țări în curs de dezvoltare:					
— populație, mil.	1749	2179	2774	3288	3371
— consum îngrășăminte, mil. t	1,5	4,6	17,6	31	33
— cereale producție, mil. t	378	484	630	755	772
— consum de îngrășăminte, kg/locuitor	0,9	2,1	6,3	9,4	9,8
— cereale producție, kg/locuitor	216	222	227	230	229

volum de investiții din industria de îngrășăminte și, respectiv, de creșterea capacităților de producție.
Din studiul menționat, pe baza previziunilor de dezvoltare a industriei de îngrășăminte în diferite țări, rezultă următorii indici medii mondiali, anuali, de creștere a producției și consumului în perioada 1973—1980.

— îngrășăminte cu azot, cerere 8,2%;
capacitate 6,5%;
— îngrășăminte fosfatice, cerere 5,8%;
capacitate 4,2%.

Dacă acești indici vor fi confirmați, pe măsura trecerii timpului, în valori absolute diferența dintre nevoile de consum și capacitățile de producție va fi tot mai mare. Singurul element nutritiv pentru care se estimează că în anul 1980 consumul va fi acoperit de producție este potasiul, dar ponderea acestuia în producția totală de îngrășăminte chimice este relativ redusă.
Tot din acest studiu rezultă că, la nivelul anului 1980, necesarul de îngrășăminte al omenirii, exprimat ca elemente fertilizante, va atinge 125 mil. t, dar consumul nu va depăși 116 mil. t, din lipsă de capacitate de producție.
Oricum, față de consumul mondial de 77,4 mil. t, elemente fertilizante realizat în 1973, consumul din 1980 reprezintă o creștere de peste 50%.
La un consum de îngrășăminte de 116 mil. t în anul 1980, producția de cereale trebuie să atingă 1 575 mil. t, față de 1 371 mil. în 1973.
În tabelul 1 sînt extrase dinamicile de creștere previzionate pentru populație, cereale și îngrășăminte, atît pe plan mondial, cît și pe cele două grupe de țări, dezvoltate și în curs de dezvoltare, în perioada 1953—1981.
Dacă estimările se dovedesc corecte, în țările dezvoltate producția de cereale pe locuitor va crește în perioada 1973—1980 cu numai 1%, iar în țările în curs de dezvoltare se va reuși să se mențină consumul actual. La Conferința mondială a alimentației care a avut loc la Roma în luna noiembrie 1974 s-a propus ca pentru țările în curs de dezvoltare producția de cereale să crească la 806 mil. t în anul 1980, pentru ca consumul mediu de cereale să crească de la 227 kg/an pe locuitor în 1973, la 245 kg/an în anul 1980. Or, o producție de cereale de 806 mil. t în anul 1980 implică un consum de îngrășăminte de 38 mil. t. După estimările studiului amintit, țările în curs de dezvoltare nu vor fi în situația de a consuma decît 31 mil. t îngrășăminte situație în care nu vor putea produce decît 755 mil. t cereale, avînd un deficit de 51 mil. t de cereale în anul 1980 în comparație cu prevederile Conferinței mondiale a alimentației.
Pe plan mondial, sînt în curs de construcție sau într-un studiu avansat de proiectare 137 de noi instalații de amoniac și 67 de noi instalații de acid fosforic.
Majoritatea instalațiilor sînt amplasate în Uniunea Sovietică, în alte țări socialiste din Europa, în Republica Populară Chineză, în India, America Latină și Canada. Dar, după părerea autorilor studiului amintit, toate aceste instalații nu vor putea acoperi indicele de creștere a necesarului de îngrășăminte de 7% pe an, pe plan mondial.
După părerea autorilor studiului, principala cauză, care duce la această situație o constituie lipsa de fonduri de investiție. O uzină modernă de îngrășăminte necesită în prezent între 200 și 300 mil. dolari. Pentru a acoperi cererea de îngrășăminte pe plan mondial omenirea ar trebui să cheltuiască 40 miliarde dolari în perioada 1975—1980 și 60 miliarde dolari în perioada 1980—1985. Există însă rețineri în ceea ce privește faptul că omenirea va dispune de aceste fonduri numai pentru industria de îngrășăminte. Un alt factor care frînează dezvoltarea în ritmul dorit a producției mondiale de îngrășăminte îl constituie și creșterea rapidă a prețurilor materiilor prime și dificultățile de aprovizionare, care fac pe unii investitori să fie mai reținuți în atacarea investițiilor la noile obiective.
E.C.N. nr. 674/1975.

tehnico-științifice

O nouă unitate pentru oxidarea catalitică a deșeurilor de hidrocarburi clorurate

Societatea Goodrich Chemical a pus la punct un procedeu de oxidare catalitică pentru distrugerea deșeurilor de hidrocarburi clorurate, pe care îl aplică la scară industrială la Calvert City, Ky. Denumit procedeul Catoxid, acesta poate fi aplicabil la o mare varietate de deșeuri lichide care conțin particule solide în suspensie.
Instalația de la Calvert City, pe lîngă faptul că distruge deșeurile de hidrocarburi, mai prezintă și alte avantaje, și anume:
— recuperează clorul din deșeuri. Fluxul de gaze, care constă din CO_2, CO, HCl și vapori de apă, poate fi folosit într-un proces de oxiclorurare, pentru a se produce dicloretilenă;
— aduce importante economii de energie, prin producerea de abur din energia consumată în proces.
Economiile realizate prin folosirea acestui procedeu în instalația industrială amintită sînt de 200 000 dolari/an.
Se afirmă că, datorită simplității și eficienței, metoda utilizată poate fi adaptată la toate procedeele de fabricare a clorurii de vinil — monomer. Înainte, singura cale de rezolvare a acestei probleme era arderea la temperatură ridicată, ceea ce necesita costuri însemnate
În cazul procedeului Catoxid, deșeurile sînt oxidate la o temperatură joasă, ceea ce permite folosirea unor utilaje convenționale, cu costuri de exploatare scăzute.
De asemenea, societatea Goodrich a pus la punct o nouă metodă de transformare a polimerilor reactivi lichizi (RLP) în produse finite de cauciuc.
După această metodă un polimer lichid reactiv (RLP) este armat in situ cu particule de rășină epoxidică, rezultînd un material care are proprietăți comparabile cu ale elastomerilor armați cu cărbune. Această armare face posibilă turnarea polimerilor lichizi, pentru a forma repere compacte sau scobite, prin centrifugare și prin injectare.
Noua tehnologie permite formarea de polimeri lichizi reactivi (RLP) cu modul de elasticitate mare.
În comparație cu metodele obișnuite de producție, cum ar fi comprimarea sau mularea, noua metodă oferă avantaje economice importante. Astfel, se reduc mult: investițiile, timpul de producție, precum și consumul de energie.
Chem. Age, 20/27 p. 11.

Un nou procedeu de regenerare a acidului clorhidric

Societatea americană Dravo Corp. și firma Lurgi din Republica Federală Germania au elaborat, o tehnologie de recuperare a acidului clorhidric din soluțiile reziduale de la decaparea oțelurilor. Procedeul constă în tratarea soluției astfel încît clorura feroasă din aceasta să se descompună în oxid feric și acid clorhidric liber. După îndepărtarea oxidului de fier, acidul clorhidric se reîntoarce în proces, pentru a fi reutilizat la decapare.
Chem. Eng. News, 13 ianuarie 1975, p. 27.

Creșterea conținutului de zahăr din trestia de zahăr

Societatea americană, Pennwalt Corp., a pus la punct fabricarea unui nou regulator de creștere, comercializat sub denumirea de Ripenthol. Încercat pe un cîmp experimental de trestie de zahăr, s-a constatat o creștere a conținutului de zahăr cu 25%. Ripentholul, care conține endothal, adică acid 7-oxalobiciclo-(2,2,1)-heptan-2,3-dicarboxilic, amînă scăderea bruscă a sucrozei, prelungind astfel perioada de recoltare.
Agenția pentru protecția mediului înconjurător (EPA) din S.U.A. a dat autorizație pentru experimentarea acestuia pe scară mare, în 1975, pe cîmpurile de cultură din Hawai.
Produsul urmează să apară pe piață pentru a fi utilizat curent în anul 1976 sau 1977.

Procedeu de microflotare

Societatea suedeză Electrolux a pus la punct o metodă nouă de micro-

flotare, care unește avantajele tehnicii floculării chimice cu metoda foarte simplă de generare de bule de aer, pentru îndepărtarea prin flotare a solidelor din suspensie.
Vînzările în Țările Scandinave au ajuns la 1 mil. lire engleze, fiind realizate sau în curs de montare 17 asemenea instalații.
Societatea engleză I.C.I., secția controlului poluării a semnat un acord de licență cu firma suedeză Electrolux pentru dreptul de a produce și a vinde în Anglia asemenea instalații, care să lucreze după procedeul de microflotare. I.C.I. a testat acest sistem încă din anul 1973, pentru a vedea dacă asigură limitele standardelor engleze în vigoare.
Noutatea procedeului constă în modul cum generează bulele mici de aer prin eliberarea presiunii hidrostatice. Aceasta mărește cu 99% eficiența îndepărtării particulelor în suspensie.
Efluenții rezultați sînt de calitate ridicată, avînd un conținut minim de fosfați și particule în suspensie.
De asemenea, prin procedeul de microflotare pot fi îndepărtați în mod eficient metalele dizolvate, precum și alți compuși anorganici toxici.

O cale nouă de fabricare a acetatului de diizopropil

Israel Minning Industries — Haifa oferă o licență pentru un procedeu nou de fabricare a acetatului de diizopropil, direct din propilenă și acid acetic. Acest lucru este posibil folosind un catalizator eterogen, a cărui natură nu a fost dezvăluită și care permite trecerea foarte ușoară a propilenei în izopropanol. Reacția are loc în fază de vapori, la o presiune cuprinsă între 2,8 și 4,2 atm, cînd se obțin randamente ridicate de fabricație.

La Chimica e L'Industria, ianuarie 1975, p. 74

Agenți reducători foarte activi

Societatea Eastmen Kodak Co. a lansat de curînd un nou agent reducător denumit Vitride, cu formula chimică $NaAlH_2(OC_2H_4OCH_3)_2$. Se afirmă că acesta are o activitate chimică analogă cu a hidrurii de litiu și aluminiu, dar prezintă noi avantaje practice. Astfel, este mult mai stabil, se poate măsura în volume, este mult mai solubil în hidrocarburi și eteri. El s-a dovedit a fi foarte eficace în anumite cazuri, în comparație cu $LiAlH_4$, putînd fi păstrat timp îndelungat la temperatura ambiantă.
Produsul a fost experimentat cu succes la reducerea următorilor compuși: benzofenonă, benzoatul de etil, benzonitrilul, polimetilvinilcetonă, polidimetilacrilamidă, polimetacrilatul de metil, acidului 2-naftalinacetic, clorura de staniutributil (dehalogenare).
Datorită naturii sale alcaline acesta este un iritant puternic al pielii și ochilor.

Noi limite pentru emisia de gaze cu fluor din industria îngrășămintelor

Agenția pentru protecția mediului înconjurător (EPA) din S.U.A. a publicat în octombrie 1974, în Federal Register, valorile maxime admise pentru emisiile de fluor în cazul a cinci tipuri de instalații care produc îngrășăminte cu fosfor. Limitele propuse sînt următoarele, g/t P_2O_5:

Acid fosforic pe cale umedă,	10
Acid superfosforic,	5
Fosfat diamoniacal,	30
Superfosfat triplu,	100
Granularea — depozitarea, superfosfatului triplu,	0,25

Nu s-a demonstrat în mod concludent efectul negativ al fluorului asupra sănătății omului, dar este certă apariția fluorozelor la animalele cornute care au păscut pe pășunile contaminate cu fluor, precum și influența acestuia asupra vegetației din imediata vecinătate a fabricării.

Phosphorous and Potassium, ianuarie—februarie 1975, p. 45.

Celule electrice cu electrozi de nichel-zinc

Două societăți nipone din Tokyo, și anume Shibaura Electric Co. și Toshiba Ray — O — Vac, au pus la punct o celulă electrică minusculă, cu o greutate foarte mică și cu un randament electric de 1,5—2 ori mai mare decît al celulelor obișnuite cu mercur. Aceasta are un potențial de 1,6 V și lucrează la temperaturi mai mici de 20°C. Catodul noii celule este din zinc metalic, anodul din oxid de nichel, iar electrolitul este hidroxid de potasiu.
Patentul a fost înregistrat în majoritatea țărilor dezvoltate. Noul tip de celulă va apărea pe piață în cursul acestui an.

Desulfurizarea gazelor reziduale

În Japonia, Societatea Ishikawajima Heavy Ind, construiește două instalații de reținere pe cale umedă a bioxidului de sulf din gazele de ardere de la două termocentrale de 265 MW care folosesc cărbuni inferiori cu conținut ridicat de sulf. Tehnologia aplicată aparține societății americane Chemico și folosește ca agent de spălare laptele de var. Investițiile se ridică la 20 mil. dolari.
Inițial, în procedeul Chemico de spălare cu lapte de var, din cauza necesității menținerii în circuitul de spălare a unui raport SO_3/SO_4 ridicat, rezultă un sulfat de calciu, produs secundar care conține cantități apreciabile de sulfit de calciu. Întrucît sulfatul de calciu este impurificat, nu poate fi folosit și se depozitează pe haldă.
Îmbunătățirile aduse ulterior procedeului au permis obținerea unui sulfat de calciu pur, care poate fi ulterior ușor de utilizat. În acest sens se menține în circuit un raport dat SO_3/SO_4, iar sulfitul rămas în circuit se oxidează la sulfat cu ajutorul unui oxidant nedivulgat.
Spălătoarele folosite sînt de tip Venturi — Societatea Chemico a mai pus la punct și un alt procedeu de recuperare a bioxidului de sulf, utilizînd un sistem de regenerare a oxidului de magneziu din sulfit de magneziu.

Sulphur, noiembrie — decembrie 1974, p. 44.

Noi procedee în industria petrochimică

Dintre procedeele noi, date recent publicității, utilizate în sectorul industriei petrochimice, menționăm următoarele:
— Procedeul MS2 de obținere a *n*-parafinelor de înaltă puritate, pus la punct de grupul British — Petroleum, care poate fi folosit la extracția parafinelor cu 5—25 atomi de carbon în moleculă. Procedeul a fost aplicat într-o instalație cu o capacitate de producție de 6 500 t/an, construită pe platforma unei rafinării din Ruhr. Acest procedeu cuprinde trei faze izotermice care se reproduc în mod ciclic. Fiecare ciclu cuprinde următoarele faze: absorbție, purjare și desorbție. Pe baza experimentărilor făcute a reieșit că sitele moleculare pot fi folosite un mare număr de ani, dar în urma unei analize economice a rezultat că este rațional ca acestea să fie înlocuite odată la patru sau cinci ani. În cazul separării *n*-parafinelor $C_5 - C_9$, durata economică de utilizare a sitelor moleculare este de opt ani. Pe baza datelor obținute în instalația menționată, se susține că pentru o instalație de *n*-parafine cu o capacitate de producție de 100 000 t/an $C_{10} - C_{25}$ volumul investițiilor este de 4,7 mil. dolari, iar costurile de operare, cuprinzînd consumurile de chimicale și cele de înlocuire a sitelor moleculare, ating anual 150 000 dolari. Consumurile specifice de utilități pe tona de *n*-parafine sînt următoarele:
— energie electrică, 80 kWh;
— uleiuri, 0,25 t;
— apă de răcire, 40 m^3
În cazul separării din benzine a *n*-parafinelor $C_5 - C_6$ la o capacitate de producție de 200 000 t/an benzine denormalparafinate și 50 000 t/an fracțiune *n*-parafinică $C_5 - C_6$ cu o puritate de 96%, costul investiției, incluzînd și valoarea sitelor moleculare, este estimat la 2,7 mil. dolari, iar costurile de operare, cuprinzînd consumurile de chimicale și cele de înlocuire a sitelor moleculare, ating 13 000 dolari/an. În aceste condiții consumurile de utilități pe tona de benzină denormalparafinată sînt următoarele:
— energie electrică, 20 kWh;
— abur, 1 t;
— apă de răcire, 0,1 m^3
Se afirmă că procedeul MS2 necesită un efort de investiții cu 15% mai redus decît vechiul procedeu MS1, pus la punct tot de grupul British Petroleum, iar cheltuielile de operare sînt mai reduse cu 35%.
— Un nou procedeu pentru fabricarea etilbenzenului, pus la punct de grupul Mobil Oil, prin care benzenul este alchilat cu etilena la temperaturi ridicate și presiuni moderate într-un reactor cu strat fix, utilizînd un nou catalizator propriu. Din masa de reacție rezultată benzenul nereacționat este separat de etilbenzenul format într-o instalație de distilare, din care se separă și hidrocarburi inferioare, care sînt trecute printr-un scruber, pentru reținerea vaporilor de benzen antrenați, și apoi folosite

drept combustibil. Procedeul menționat, pus inițial la punct în fază de laborator, a fost experimentat într-o instalație semiindustrială cu o capacitate de producție de 18 000 t/an etilbenzen. Se afirmă că procedeul este complet nepoluant, întrucît folosește un catalizator necorosiv, care este inert în mediul înconjurător, pentru că toate gazele reziduale care rezultă din instalație sînt folosite drept combustibili. De asemenea se afirmă că întrucît noul catalizator nu este necorosiv, în instalație pot fi folosite oțeluri convenționale, ceea ce reduce valoarea investiției.

— Procedeul Lonza de fabricare a nitrilului malonic printr-un proces continuu din clorcian și acetonitril, cu un randament de peste 60%, în raport cu ambele materii prime, și cu o puritate minimă de 99%, a produsului finit. Procedeul convențional folosit pînă în prezent la fabricarea nitrilului malonic pornește de la acid monocloracetic, acid cianhidric și alcool etilic, din care rezultă cianacetatul de etil. Acesta este tratat cu amoniac, pentru formarea cianacetamidei și a alcoolului etilic, care se recirculă. Cianacetamida este deshidratată în prezența pentaclorurii de fosfor, cu formarea nitrilului maleic. Deshidratarea are loc în reactoare confecționate din Hastelloy. În noul procedeu pus la punct de Lonza, clorcianul este amestecat cu acetonitrilul în exces și introdus continuu într-un reactor din cuarț, încălzit electric, la 780°C. Procesul decurge fără catalizator. În condiții optime, produsele de reacție rezultate sînt nitrilul maleic, acetonitrilul introdus în exces, precum și mici cantități de dinitrili ai acizilor maleic, fumaric și succinic.

După ieșirea din reactor, produsele sînt imediat răcite la temperatura camerei iar acidul clorhidric degajat este separat. Pentru a se preveni descompunerea nitrilului maleic, masa de reacție este supusă unei distilări continue sub vid, pentru a separa excesul de acetonitril și acidul clorhidric dizolvat. Acetonitrilul recuperat este reintrodus în circuit, în timp ce acidul clorhidric gaz este absorbit în apă și valorificat sub formă de soluție. Eliminarea dinitrililor acizilor fumaric și maleic nu se poate face prin distilare fracționată datorită punctelor de fierbere foarte apropiate de cel al nitrilului maleic, așa încît aceștia sînt trecuți în compuși mai ușor de separat.

Purificarea finală a nitrilului maleic constă în două distilări sub vid, fracțiunile de vîrf și coadă fiind incinerate. Clorcianul este obținut pe scară industrială prin barbotarea clorului într-o soluție apoasă de acid cianhidric, iar acetonitrilul este un subprodus de la fabricarea acrilonitrilului prin procedeul Sohio.

Nitrilul maleic este întrebuințat la fabricarea vitaminei B_1, a unor medicamente anticanceroase de tip pteridinic și a unor compuși heterociclici folosiți în agricultură, în industria polimerilor și în metalurgie.

Prin tratarea nitrilului maleic cu formaldehidă se formează tetracianpropanul, care poate fi cracat la nitril maleic ce se recirculă, și cianură de viniliden, o materie primă de bază pentru fibrele acrilice de tip Dralan.

Tot nitrilul maleic constituie materia primă de bază în fabricarea unor coloranți de tip polimetinici, folosiți ca agenți sensitivi la fotografia în culori și la fabricarea triamterenet, utilizată ca diuretic.

ECN 678—680—681/1975.

15 ani pentru a înlocui un atom de sulf

Saul Wolfe, profesor de chimie la Universitatea Queen's (Canada), este pe cale de a termina punerea la punct a unei noi categorii de agenți cu acțiune antibacteriană, derivați din penicilină. Se consideră că aproape 5% din populație prezintă alergie la penicilină, din cauza unei reacții chimice declanșate de prezența unui atom de sulf. Prof. Wolfe afirmă că prin înlocuirea acestui atom cu un alt atom, mai potrivit, s-ar elimina orice reacție alergică, fără a se reduce activitatea antibacteriană a substanțelor.

Pentru a reuși această performanță, este necesar să se separe elementele moleculei, fără a se distruge partea sa cea mai fragilă. Apoi, este posibil să se înlocuiască atomul de sulf cu un alt atom, iar această nouă moleculă trebuie reconstituită astfel încît să nu difere de cea inițială decît prin înlocuirea atomului de sulf.

Pentru a pune la punct această metodă, specialistului canadian i-au fost necesari 15 ani de cercetări. Universitatea Queen's a depus circa 35 de cereri de brevete referitoare la aceste activități de cercetare, iar introducerea în fabricație a noilor compuși urmează să se facă în curînd.

Science et Vie, aprilie 1975.

Polietilenă de mare densitate folosită pentru ambalarea alimentelor

Specialiștii norvegieni de la grupul „Norwegian Dyno Industrier" au pus la punct un nou proces de producție pe baza căruia polietilena de mare densitate poate fi utilizată pentru confecționarea ambalajelor destinate unor alimente. Acestea sînt mult mai eficiente decît ambalajele din aluminiu, sticlă și diverse tipuri de materiale plastice.

Întreprinderea norvegiană livrează circa 60 mil. de benzi de polietilenă pentru ambalarea alimentelor în multe țări ale Europei, iar tratativele recente oglindesc apropiata apariție a acestui nou tip de ambalaj și în alte continente. Printre alte avantaje, polietilena nu dezvoltă în timpul procesului de producție gaze periculoase, poate fi reciclată și atunci cînd este arsă, produce numai apă și bioxid de carbon. În plus, polietilena poate rezista la o scară largă de temperaturi cuprinse între —50 și 120°C.

Alimentele proaspete pot fi astfel introduse direct în conteinere realizate din același material, pasteurizate și apoi înghețate. Alimentele ambalate astfel pot fi depozitate o perioadă mai mare de timp decît dacă s-ar fi utilizat conteinere din alte materiale. La nevoie, produsele ambalate pot fi reîncălzite în conteinerele proprii, alimentele menținîndu-și prospețimea și gustul.

„Norinform" ianuarie, 1975.

Prelucrarea automată a datelor spectrografice

Firma britanică AEI Scientific Apparatus Ltd. a pus la punct o nouă serie de sisteme de prelucrare a informației pentru spectrografia de masă organică și cu scînteie, precum și pentru sistemele de spectrografie cu electroni (ESCA). Elementele sistemului pot fi deservite și de personal nespecializat. Dialogul om-mașină se face cu ajutorul unei claviaturi de mașină de scris și doar cu cîteva ordine ușor de reținut. Atunci cînd un ordin este transmis sistemului, acesta din urmă indică operatorului să înscrie informațiile suplimentare care îi sînt necesare. Apoi, ordinul este declanșat în ansamblul sistemului.

Sistemul D.S.—30 permite colectarea și prelucrarea datelor din rezoluție înaltă și joasă. În cazul rezoluției înalte, compoziția elementară poate fi determinată cu ajutorul C^{12}, C^{13}, H,N,O și pînă la șase alte elemente chimice. Sistemul posedă diferite mijloace de înregistrare a datelor și trasare a curbelor, iar identificarea maselor se face cu rezoluție înaltă și joasă.

Sistemul DS—30 a fost creat pentru seria MS 7 de spectrometre de masă cu sursă de scîntei, echipate cu dispozitiv de detectare electrică. Elementele sînt analizate, unul după altul, prin recunoașterea izotopilor caracteristici, iar concentrația lor este calculată prin referință la intensitatea acestor izotopi.

Sistemul DS—100, conceput pentru spectrometrul cu electroni ES—100, îndeplinește funcțiile de culegere și control al datelor. Cuplat cu DS—100, spectrometrul poate fi reglat pentru a explora automat mai multe regiuni ale spectrului. Scara spectrelor este ajustată automat la dimensiunile hîrtiei înregistratorului analogic.

„Engineering in Britain Information Service" 1975.

* * *

• cooperare - dezvoltare

Cercetătorii de la Secția de produse anorganice și îngrășăminte minerale a Institutului de tehnologie Lensovet — U.R.S.S. au pus la punct o nouă metodă cu semihidrat de fabricare a acidului fosforic pe cale umedă, cu o concentrație de 45% P_2O_5.
La Vinitza este în funcțiune o instalație-pilot cu caracter demonstrativ, acidul obținut fiind folosit la fabricarea superfosfatului concentrat și a îngrășămintelor complexe.

★

În cursul anului 1976, Fabrica de îngrășăminte complexe lichide de la Asturonia — Franța își va dubla producția de la 15000 la 30 000 t/an. Ca materie primă va fi folosit acidul superfosforic, produs pe aceeași platformă.

★

La sfîrșitul lunii octombrie 1974 a fost dată în funcțiune instalația de clorat de potasiu de la Alby — Suedia. Construcția fabricii, cu o capacitate anuală de 9 000 t, a început în anul 1972. Produsul finit se va utiliza în special în industria chibriturilor.
Concomitent s-au făcut investiții pentru mărirea capacității de producție a instalației de clorat de sodiu, amplasată în cadrul aceluiași combinat, de la 18 000 la 35 000 t/an.

★

Societățile nipone Nihon Carbide Ind. și Mitsubishi Corp. au anunțat că vor începe în curînd construcția în comun, la Ovzu, provincia Toyama, a unei instalații care va produce îngrășăminte mixte pe bază de magneziu și calciu. Materiile prime necesare rezultă în procesul de fabricare a diciandiamidei. Produsul finit se va utiliza ca îngrășămînt calcaros și ca agent pentru topirea zăpezii.

★

În Olanda, la Vlissingen, firma M. T. Internațional B.V. construiește una dintre cele mai mari instalații pentru fabricarea compușilor organo-metalici, și anume a celor pe bază de staniu.
Capacitatea de producție va fi de 3 000 t/an, iar investițiile sînt apreciate la 10 mil. florini olandezi. Produsul finit, în marea majoritate, se va vinde și va acoperi necesarul Europei, Orientului Mijlociu și al Extremului Orient.

★

Societatea American Metal Climax (A M A X) a planificat să-și dubleze capacitatea de producție a instalației de obținere a molibdenului de la Rotterdam, ajungînd astfel la circa 7 000 t/an.
Programul de dezvoltare, care va costa circa 15 mil. dolari, prevede construirea unui al doilea cuptor de prăjire și a unei fabrici de acid sulfuric. O parte importantă din valoarea investiției este alocată pentru controlul poluării mediului înconjurător. Astfel, la instalația de acid sulfuric emisia de SO_2 va fi redusă cu 10% față de valorile curente. Investițiile urmează a se realiza pînă în 1977.

★

Fabrica de bioxid de titan de la Le Havre — Franța, urmează să se dezvolte în două etape, valoarea investiției totalizînd 200 mil. franci. Instalația, care aplică procedeul cu acid sulfuric, a început să producă prima dată în 1957 la o capacitate anuală de 60 000 t. În prima etapă de dezvoltare se va mai construi o nouă linie de 22 000 t/an, care urmează să fie gata în cursul acestui an. Cea de-a doua linie de fabricare va mări capacitatea totală de producție la 100 000 t/an și se va realiza pînă în 1977.

★

Au fost publicate noi informații în legătură cu complexul de la Police — Republica Populară Polonă. Astfel, pe această platformă se vor construi o fabrică de amoniac de 1 500 t/zi și una de uree de 1 200 t/zi. Instalația de acid sulfuric, care va utiliza ca materie primă fosfogipsul rezultat ca deșeu la fabricarea acidului fosforic, va avea o capacitate anuală de 600 000 t.
Fabrica de bioxid de titan, cu o capacitate de 36 000 t/an, va fi gata în 1976, urmînd ca o linie identică să se construiască după această dată.

★

Societatea engleză Chemical Construction va realiza, la Muttenz — Elveția, pe baza unui contract semnat cu Sandoz A. G. o instalație de concentrare a acidului sulfuric diluat, rezultat ca deșeu în procesele de nitrare. Fabrica va fi proiectată pentru concentrarea în două trepte a 3 t acid sulfuric diluat/h. Tehnologia are la bază concentrarea în vacuum, utilizînd circularea forțată a acidului într-un schimbător de căldură exterior. Ca material de construcție se folosesc: tantalul pentru țevile schimbătorului și oțelul carbon placat cu sticlă pentru conducte și vasele de detentă.

★

De curînd s-a anunțat că întreprinderea sovietică de stat Tehmașimport și concernul finlandez de export Metex au semnat un contract pentru livrare în Uniunea Sovietică a utilajului necesare realizării Combinatului metalurgic de la Nedezhdinski, care va produce nichel și cupru. Acesta va fi cel mai mare combinat de metalurgie neferoasă din lume.
Pe lîngă produsele de bază, vor rezulta anual, ca sub produs din procesele metalurgice și 240 000 t sulf.

★

În S.U.A, La Mobile Alabama, societatea Woodall — Duckham construiește pentru Kerr Mc, Gree — Chem. Corp. o instalație pentru regenerarea acidului sulfuric rezultat ca deșeu la fabricarea bioxidului de titan. Această instalație face parte din marele complex pentru producerea TiO_2, pigment, care urmează să intre în funcțiune în 1976.
Contractul prevede livrarea procedeului, proiectarea, engineeringul, echipamentul și punerea în funcțiune.

★

Guvernul din Abu — Dhabi și Societatea engleză Weir Westgarth Ltd. din Glasgow, au semnat un contract în valoare de 2 mil. lire sterline pentru construirea unei instalații de desalinare a apei de mare, care să producă zilnic 9 000 m^3 apă potabilă. Aceasta va folosi concentratoare cu efect multiplu, caloriile necesare urmînd a fi furnizate de recuperatoarele turbinelor cu gaze ale centralei electrice.

★

În Belgia, la Feluy, s-a anunțat că societatea Chemviron, aparținînd grupului Merck, va construi o nouă instalație pentru producerea cărbunelui activ granulat.
Noua fabrică, care urmează să producă în prima jumătate a anului 1976, va costa 15 mil. dolari și va fi a doua ca mărime din lume după cea de la Big Sandy din S.U.A.
Principalele utilizări ale produsului finit sînt: tratarea apei potabile, purificări în industria chimică, petrochimică, farmaceutică și alimentară, catalizator.

★

Firma italiană Snam Progetti, filială a consorțiului Ente Nazionale Idrocarburi (ENI), a semnat recent un contract cu întreprinderea sovietică „Tehmașimport" pentru livrarea a trei uzine de îngrășăminte, fiecare urmînd să producă 1 500 t uree/an. Valoarea investiției este de circa 70 mil.lire sterline.

★

Compania americană Goodyear Tyre and Rubber Co a investit 19 mil. dolari pentru producerea de izopren în Franța, de către o societate mixtă, la care participă și firma franceză Michelin.

Compagne du Polyisopren Synthetique va produce izopren, materie primă folosită la fabricarea cauciucului sintetic.

★

Recent a fost semnat un contract comercial între organizația poloneză de comerț exterior Polkoop și societatea sovietică Soiuzpromexport, care prevede ca partea sovietică să livreze Poloniei, în anul 1975, un mil. t sodă potasică pură. Valoarea contractului se ridică la suma de 70 mil. ruble.

★

Societatea algeriană pentru producția de hidrocarburi Sonatrach și societatea franceză Krebs au încheiat recent un contract în vederea realizării unei fabrici de tripolifosfat de sodiu, produs intermediar pentru fabricarea detergenților. Fabrica urmează a fi construită la Annaba și va produce, începînd cu anul 1977, o cantitate de 40 000 t tripolifosfat de sodiu/an.

★

Pe baza unui contract semnat recent, compania americană Dow Chemical Europe va livra echipamente petrochimice rafinăriei din Rijeka.
Programul de investiții în comun prevede, într-o primă etapă, construirea de instalații pentru producerea de clorură de vinil, de polipropilenă și de polietilenă; în etapa a doua, — pentru fabricarea de polietilenă cu densitate scăzută și de stiren, iar în etapa a treia — pentru producerea de etilenă. Acest program urmează să fie realizat pînă în anul 1982, investițiile ridicîndu-se la 540 mil. dolari. Noile instalații vor permite o producție în valoare de circa 500 mil. dolari/an, din care 200 mil. vor fi rezervate exportului.

★

Sonatrach societatea algeriană pentru producția de hidrocarburi a încheiat un contract cu Kellog-Corporation și Creusot-Loire Entreprise pentru construirea la Annaba, pe coasta de est a Mediteranei, a unei uzine de amoniac, cu o capacitate anuală de 3 300 t. Uzina va folosi ca materie primă gazele naturale, utilizînd procedeul tehnologic Kellog.
Uzina de amoniac de la Annaba este a patra unitate petrochimică lansată în construcție în actualul plan quadrienal algerian, început în 1974. Primele trei uzine profilate pe fabricarea acidului azotic și a azotatului de amoniu totalizează o capacitate anuală de un milion de tone.

★

La Belgrad a fost semnat recent un acord de cooperare între întreprinderea maghiară de comerț exterior Kemolimpex și firma iugoslavă R.T.B. Bor i Agrokimia. Acest acord se referă atît la livrări de îngrășăminte minerale fosforice, pe o durată de 15 ani, cît și la o reglementare bancară prin care partea maghiară acordă un credit în valoare de 15 mil. dolari.
În baza acordului de cooperare, uzina iugoslavă de îngrășăminte din Prahovo își va extinde capacitatea de producție și, după finalizarea investițiilor (1978) va livra timp de 15 ani agriculturii maghiare îngrășăminte minerale pe bază de fosfor. Partea maghiară va furniza materii prime necesare producției de îngrășăminte azotoase.

★

Întreprinderea iugoslavă Industrija Nafte din Zagreb a încheiat recent un acord cu filiala europeană a firmei americane Dow Chemical Corporation în vederea construirii și exploatării în comun a unui complex petrochimic în valoare de 600 mil. dolari.
Acordul prevede realizarea unei producții anuale în valoare de circa 500 mil. dolari.

brevete

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA 2-ETILHEXANULUI

BREVET R.S.R Nr. 57393

Invenția se referă la un procedeu de preparare a 2-etilhexanului prin hidrogenarea selectivă a aldehidei nesaturate 2-etilhexilice, obținută prin condensarea aldehidei n-butirice.

Procedeul realizează hidrogenarea selectivă a aldehidei nesaturate la aldehidă saturată în faza gazoasă, în prezența unui catalizator de nichel metalic depus pe suport de piatră ponce, cu un conținut de 4—15% nichel metalic. Se lucrează la o presiune cuprinsă între 1 și 10 at, de preferință 2—8 at, și la o temperatură de 100—180°C, de preferință 140 — 160°C, cu un raport molar de aldehidă/hidrogen cuprins între 1:5 și 1:150.

Invenția are următoarele avantaje:

— se poate realiza o hidrogenare selectivă cu obținerea unui randament de 80—90% aldehidă saturată;

— în condițiile de exploatare, catalizatorul prezintă o durată lungă de funcționare și o productivitate ridicată;

— procedeul nu necesită temperaturi și presiuni ridicate;

— catalizatorul este ieftin.

Dosar nr. 72.480 Int cl.: C07 c 47/00
Data înregistrării: 11.10. 1972 Cl: 120, 7/03
Data publicării: 15.10. 1974 C.Z.U.: 547

AUTORI:

Ing. Cornel Teodorescu
Ing. Baba Lajos Raduly
Chim. Emilian Georgescu
Ing. Maria Magdalena Panaitescu
Chim. Voichița Irodita Vitca
Stelian Gherasim Ichim

TITULAR:

Combinatul chimic — Rîmnicu-Vîlcea

PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI ÎNGRĂȘĂMÎNT COMPLEX

BREVET R.S.R Nr. 57230

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui îngrășământ complex format din azotat de amoniu și azotat de magneziu, ca microîngrășăminte, și oxid de magneziu.

Procedeul, constă în prăjirea reducătoare a minereului de serpentina (silicat de magneziu), la 800°C tratarea sub agitare cu acid azotic 50%, filtrarea și precipitarea soluției cu amoniac la $pH = 8$. Hidroxidul de fier și aluminiu precipitat se separă de soluția de azotat de amoniu, care se tratează în continuare cu amoniac și bioxid de carbon. Se separă carbonatul bazic precipitat de carbonatul bazic de magneziu soluție și prin evaporare și granulare se obține îngrășământul complex de $NH_4NO_3 - Mg(NO_3)2$.

Aplicarea invenției prezintă următoarele avantaje:

— evită micșorarea valorii unui îngrășământ complex de azotat de amoniu și magneziu prin adaosuri nedorite (săruri cu conținut de Cl, SO_4, Na etc.), sau compuși de magneziu care se asimilează mai greu (dolomita);

— asigură valorificarea economică a unor subproduse valoroase (concentrate de Fe, urme de Al etc.).

Dosar nr. 60251 Int. cl: CO5 c 5/00
Data înregistrării: 16.06. 1969 Cl: 16,6
Data publicării: 28.09. 1974 C.Z.U: 631.89

AUTORI:

Ing. Filaret Ropceanu
Ing. Angela Cornelia Ionescu

TITULAR:

Combinatul chimic — Craiova

din țările socialiste

Un nou complex petrochimic în Uniunea Sovietică

La Tomsk se construiește un mare complex petrochimic în cadrul căruia produsele de piroliză vor fi prelucrate mai departe în polimeri. În acest scop, complexul deține o instalație pentru fabricarea polietilenei de joasă presiune cu o capacitate de producție de 200 000 t/an, o instalație pentru fabricarea polipropilenei, cu o capacitate de producție de 100 000 t/an și o instalație pentru fabricarea polietilenei de înaltă presiune, cu o capacitate de producție de 150 000 t/an.
Fracțiunile petroliere lichide rezultate din acest complex vor fi transportate prin conducte la Complexul de îngrășăminte cu azot de la Kemerovo și la Combinatul chimic de la Novokemerovo.
ECN 681/1975

Noi investiții în industria chimică din R. P. Ungară

În timp ce majoritatea investițiilor în domeniul industriei chimice prevăzute în actualul plan economic maghiar, în curs de executare, sînt deja definitivate, cele referitoare la perioada următoare (1975—1980) sînt abia în fază de elaborare. Este vorba de uzine care vor asigura o producție anuală de 150 000 t PVC, 40 000—80 000 t poliacrilonitril și polipropilenă. În 1983, utilajele necesare prelucrării materialelor plastice urmează să atingă 6 000 unități, care vor fi, în majoritatea lor, importate.

Colaborarea sovieto-ungară în domeniul industriei chimice

În conformitate cu programul comun sovieto-ungar de dezvoltare a fabricării unor tipuri importante de produse chimice, la Leninvaros (R. P. Ungară) și Kaluș (Uniunea Sovietică) au fost terminate principalele lucrări pentruc rearea unor instalații complexe de fabricare a olefinelor. O conductă de etilenă lungă de 336 km, care traversează frontiera sovieto-ungară, a unit cele două întreprinderi.
Capacitatea anuală a complexului de la Leninvaroș va fi de 250 000 t de etilenă și 125 000 t de propilenă. O parte a acestei producții va fi furnizată Combinatului de la Kaluș, unde vor fi realizate materiile prime de bază pentru fabricarea materialelor plastice și a fibrelor sintetice ceea ce va permite sporirea livrărilor acestor produse în R. P. Ungară.
Acest program, în domeniul fabricării olefinelor se realizează pe baza livrărilor sovietice de petrol și gaze și se încadrează în sfera colaborării din sectorul industriei chimice între cele două țări.

Regenerarea argintului provenit din catalizatori de argint dezactivați

Un grup de specialiști bulgari a elaborat de curînd un procedeu de regenerare a argintului provenit din catalizatori de argint dezactivați.
Această nouă metodă se bazează pe extracția argintului conținut într-un suport natural sau sintetic de silicat sau de alumosilicat.
În acest scop, catalizatorii de argint dezactivați sînt tratați cu o soluție de acid azotic și de peroxid de hidrogen, argintul precipitîndu-se sub formă de azotat de argint. Metoda asigură un grad ridicat de extracție a argintului, de peste 99,5%.
Informations economiques de Bulgarie 1974

O nouă tehnologie de hidrogenare a α-metilstirenului

În R. P. Bulgaria a fost elaborată o nouă tehnologie de hidrogenare a α-metilstirenului în fracțiunea organică ce se separă în cursul producerii fenomenului după procedeul cumen. Se știe că transformarea α-metilstirenului în cumen poate fi efectuată prin hidrogenare catalitică în prezența catalizatorului de nichel, la temperaturi și presiuni relativ ridicate, conversia în raport cu α-metilstirenul fiind de circa 60—70%.
Noua tehnologie aplicată la grupul economic de stat „Neftechim" din R. P. Bulgaria elimină insuficiențele metodelor cunoscute și prezintă o serie de avantaje printre care:
— se lucrează la temperaturi și presiuni mult mai joase (10 atm);
— transformarea α-metilstirenului este aproape totală;
— se realizează selectivitatea procesului în ceea ce privește hidrogenarea în lanțul secundar fără a se desface nucleul aromatic;
— se realizează o mare activitate a catalizatorului care nu este influențat de celelalte elemente existente în fracțiunea organică;
— permite hidrogenarea fracțiunilor organice bogate în α-metilstiren (pînă la 40%);
— hidrogenarea se poate face cu hidrogen tehnic obținut ca produs secundar în producția petrochimică.
Aplicarea noii tehnologii de hidrogenare a α-metilstirenului reduce consumul specific de cumen la tona de fenol (55—60 kg/t fenol).
Informations economiques de Bulgarie, 1974.

Hidrogen în stare metalică

Profesorul L. Vereșciaghin, directorul Institutului de presiuni înalte din Moscova, a făcut recent o comunicare privind obținerea hidrogenului în stare metalică printr-o metodă statică, la o presiune de 3 megabari.
Cu doi ani în urmă, două echipe — una sovietică și alta americană — publicaseră rezultatele unor măsurători de compresibilitate ce păreau să indice formarea acestui nou metal. Datorită faptului că în cursul acelor experiențe presiunile înalte fuseseră obținute cu ajutorul exploziilor, existau anumite incertitudini în ceea ce privește corectitudinea măsurătorilor, nepermițînd să se afirme despre existența incontestabilă a hidrogenului metalic.
De această dată faptul a fost dovedit; cercetătorii au comprimat la o presiune de mai mulți megabari, într-o presă enormă, o cantitate foarte mică de hidrogen cu dimensiuni mai mici de 1 mm și la o temperatură de 4,2°K . Ei au măsurat o creștere bruscă a conductibilității sale electrice la presiunea de 3 megabari. Realizarea experienței a fost posibilă datorită utilizării în ultimul etaj al presei a unor diamante sintetice policristaline.
La recherche nr. 55, aprilie 1975.

Separarea și purificarea pămînturilor rare

Cercetătorii Institutului de chimie anorganică a Universității „Marie-Curie-Sklodowska" din Polonia au elaborat o metodă originală de separare și purificare a pămînturilor rare. Elementele componente ale acestor pămînturi au o deosebită importanță în numeroase domenii ale tehnicii moderne: metalurgie, optică, electronică.
Cu ajutorul acestei metode s-a obținut o serie de compuși cu un grad de puritate mare: sulfat de ceriu, azotat de ceriu, oxid de neodim, oxid de samariu etc.
Revue de l'économie polonaise, decembrie 1974.

Colaborarea Poloniei la dezvoltarea pe plan industrial a unor țări în curs de dezvoltare

Întreprinderea poloneză de comerț exterior Polimex-Cekop construiește în prezent 130 de obiective industriale complete în 40 de țări în curs de dezvoltare.
În colaborare cu unele întreprinderi străine, Polonia construiește în Maroc uzine de acid sulfuric, care sînt anexele unui mare combinat de îngrășăminte minerale. O uzină similară, de acid sulfuric, se construiește în Camerun în colaborare cu firma Kloeckner din R. F. Germania.

recenzii

* * * Atlas of thermonalytical curves (TG. DTG; DTA curves measured simultaneously). **Atlas de curbe termoanalitice (Măsurarea simultană a curbelor TG; TGD şi ATD)** vol. 4. Editată de G. Liptay. Editura „Akadémiai Kiado" Budapesta, Ungaria, 1975, 168 pagini.

Dezvoltarea accentuată a metodologiilor de analiză bazate pe acţiunea temperaturii asupra unei substanţe sau a unui material în stare solidă a impus găsirea unor mijloace, cît mai adecvate pentru transmiterea informaţiilor şi compararea rezultatelor între diferite laboratoare. În această ordine de idei, tot mai multe publicaţii au fost dedicate diferitelor aspecte ale analizelor termice şi totuşi nici o lucrare nu a apărut completă sub toate aspectele, care să permită unui analist să poată compara rezultatele obţinute cu cele ale altor laboratoare. Mai mult, cînd aparatele instrumentale pentru analize termice au permis înregistrarea simultană a mai multor metodologii termoanalitice, sub formă de curbe termice şi aceste aparate au devenit uşor disponibile comercial, nevoia apariţiei unei lucrări cu curbe termoanalitice etalon a devenit foarte acută.
Datorită acestui fapt, precum şi creşterii necontenite a producţiei de aparate de tip „Derivatograf" comercializate de firma MOM — Budapesta, Academia „Kiado" a publicat în 1971 primul volum din seria: ATLAS DE CURBE TERMOANALITICE, ajungîndu-se pînă în prezent la volumul 4.

Informaţiile termoanalitice prezentate, în fiecare din cele 4 volume, au fost obţinute prin înregistrarea simultană a curbelor **TG, TGD, ATD** şi în unele cazuri şi a curbei **DSC** (calorimetrie diferenţială), pe diferite substanţe de natură anorganică, organică, minerale, pe roci, cărbuni etc. Fiecare probă a fost analizată cu ajutorul unui derivatograf la două viteze de încălzire; una mai rapidă şi alta mai înceată.
Curbele termoanalitice obţinute la o viteză de încălzire mai mică sînt tipărite cu culoare roşie, pe cîtă vreme cele obţinute la o viteză de încălzire mai rapidă sînt tipărite cu culoare neagră, ceea ce permite să se observe foarte bine diferenţele care apar în aliura curbelor în funcţie de viteza de încălzire. Deoarece aproape toate curbele experimentale au fost obţinute conform recomandărilor date de către I.C.T.A. (Confederaţia Internaţională pentru Analiză Termică) ele apar uniforme, cînd însă condiţiile experimentale au fost diferite faţă de aceste recomandări ele sînt înscrise pe dosul paginii. De fapt, această pagină mai conţine o serie de date de natură experimentală, ca: greutatea probei analizate, vitezele de încălzire, atmosfera din cuptor, materialul termic inert de referinţă, natura şi forma creuzetului precum şi sensibilităţile pentru **TG, TGD** şi **ATD**.
Tot pe această pagină este redată proveniența compusului (firma producătoare) împreună cu formula lui chimică şi greutatea moleculară. Pentru substanţele care nu provin din comerţ este dat locul de origine, condiţiile de preparare şi formula structurală pentru compuşii organici.
În partea de jos a paginii este dată adresa şi numele analistului care a efectuat analiza compusului, precum şi tipul de aparat utilizat.
Toate aceste informaţii termoanalitice sînt însoţite şi de o notă explicativă în care sînt înscrise datele experimentale importante din mersul analizei, ca, de exemplu: natura transformărilor, compoziţia reziduului după fiecare transformare termică şi compoziţia compuşilor care se degajă din sistemul termoanalitic ca şi compuşii volatili.
De asemenea, fiecare compus analizat este însoţit şi de cîteva trimiteri bibliografice, legate de comportarea lui la încălzire, surse ce tratează problema prin prisma termoanalizei.
Volumele apărute pînă în prezent au la începutul fiecăruia cîteva pagini suplimentare, în care sînt redate o serie de date experimentale referindu-se în special, la forma şi dimensiunea creuzetelor pentru probe. În total, cele patru volume cuprind 226 de substanţe analizate, ceea ce face ca acest atlas să fie o carte foarte utilă pentru toţi cei care sînt interesaţi în cunoaşterea schimbărilor fizice şi chimice ce au loc într-un material supus unui tratament termic, precum şi caracterizarea acesteia din punct de vedere termoanalitic. După afirmaţiile editurii, această serie se va îmbogăţi anual cu unul sau două volume.

SIDNEY J. GUTCHO: Immobilized Enzymes-Preparation & Engineering Techniques. **Enzime imobilizate. Preparare şi tehnici de utilizare.** Editura Noyes Data Corporation, U.S.A. 1974,

Editată în seria de chimie tehnologică, cartea lui Sidney J. Gutcho abordează una din problemele de o deosebită actualitate pe linie tehnico-ştiinţifică: imobilizarea enzimelor.
Este cunoscut faptul că enzimele, ca biocatalizatori, se caracterizează printr-o specificitate şi sensibilitate remarcabilă în reacţiile corespunzătoare sistemelor chimice şi biologice. Cu toate aceste avantaje recunoscute, dificultăţile de procurare a enzimelor, costul relativ ridicat al acestora, cît şi modul laborios de contracţie şi purificare a acestor compuşi din diferite surse, au făcut ca preparatele enzimatice să găsească o aplicabilitate destul de limitată pentru scopurile de analiză sau cercetare.
Realizarea unor preparate enzimatice sub formă insolubilizată respectiv imobilizarea enzimelor pe diferite suporturi, au condus la depăşirea acestor neajunsuri, în momentul de faţă, preparatele enzimatice sub formă imobilizată găsindu-şi o spectaculoasă aplicabilitate în industria farmaceutică, de detergenţi, industria chimică, în laboratoarele de analiză şi foarte recent în epurarea unor efluenţi uzaţi.
Spre deosebire de alte lucrări similare, cartea lui Sidney J. Gutcho utilizează ca material bibliografic, în exclusivitate, literatura de patente existente în această direcţie, fapt care conferă un caracter de noutate lucrării în ansamblul ei.
Procedeele de imobilizare a enzimelor sînt grupate în trei categorii generale: legătură covalentă, cuplare reticulară şi tehnici de înglobare fizică, pentru fiecare din acestea autorul prezentînd o serie de procedee pentru realizarea preparatelor enzimatice corespunzătoare.
La procedeele de imobilizare a enzimelor prin legare covalentă care au ponderea cea mai mare în lucrare se redau, de exemplu tehnicile de cuplare pe polizaharide activate, polimeri sintetici sau compuşi anorganici. Derivaţii triazincelulozici, dextranul şi agarosa, polimeri acrilamidici sau oxizii metalici reprezintă o parte din suporturile care au găsit o aplicabilitate mai largă pentru legarea covelantă a enzimelor.
De remarcat că în cadrul procedeelor de cuplare reticulară, alături de suporturile cunoscute: răşini fenolformaldehidice, poliamine, se prezintă şi alte căi de cuplare (sticlă poroasă, celule bacteriene) mai puţin frecvente în literatura de specialitate. O menţiune similară poate fi făcută şi în ceea ce privesc tehnicile fizico-chimice de imobilizare a enzimelor. Grupate în trei categorii principale (schimb ionic pe suporturi de răşini, înglobare, microcapsulare) multe din tehnicile descrise se caracterizează prin adoptarea unor suporturi mai puţin cunoscute din literatura de specialitate: material celular reticular sau celule microbiene.
În ultima parte se prezintă şi o serie de aplicaţii ale enzimelor imobilizate dintre care, de remarcat reactoarele enzimatice şi se fac şi unele aprecieri referitoare la capacitatea de retenţie a enzimelor corespunzătoare.
Prevăzută cu o serie de exemple pentru obţinerea de preparate enzimatice imobilizate, cu un index de inventatori şi de patente, cartea: „Enzime imobilizate. Preparare şi tehnici de utilizare" este adresată biochimiştilor, chimiştilor şi în general tuturor acelora care sînt interesaţi în prepararea şi utilizarea enzimelor imobilizate.

▲ ▲ ▲

documentare

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Adsorbţia oxigenului şi compuşilor organici din apă pe cărbune activ. S-a studiat adsorbţia oxigenului dizolvat şi a impurităţilor organice din apă folosind ca adsorbant cărbune de diferite tipuri (KU-2, AV-17, B.A.U.). Sînt prezentate: condiţiile şi rezultatele obţinute la separarea HCl pe cărbune B.A.U.; proprietăţile adsorbante ale cărbunilor activi şi ale ioniţilor în cazul impurităţilor organice; dependenţa adsorbţiei acizilor humici de cărbunii B.A.U obişnuiţi şi oxidaţi în funcţie de *p*H-ul soluţiei apoase. Cea mai mare capacitate de adsorbţie faţă de impurităţile organice şi anorganice, precum şi faţă de oxigenul adsorbit, o are cărbunele activ de tip B.A.U, prelucrat termic în vid la 700°C. Introducerea unui asemenea cărbune în sistemul de schimb ionic la obţinerea apei deionizate permite să se scadă conţinutul de oxigen dizolvat de cinci ori, iar conţinutul de impurităţi organice, de două ori.

Kuzin, I. A., Tauşkanov, V. P., Mironov, M. S. şi Gasanov, D. S., J. Prikl. Him., **48**, nr. 4, april 1975, p. 829—832.

Funcţiile termodinamice ale unor compuşi element-organici determinate prin metoda cromatografiei de gaz-lichid. S-a urmărit determinarea căldurilor molare şi a entropiei de dizolvare a compuşilor organici ai elementelor grupei a IV-a, folosind faze staţionare polare şi nepolare, precum şi stabilirea legităţilor existente privind influenţa structurii moleculelor studiate asupra mărimilor căldurilor molare de dizolvare. Au fost determinate căldurile molare şi entropiile de dizolvare a unor derivaţi alchilici, cu conţinut de oxigen, ai siliciului, germaniului şi staniului, folosind faze staţionare polare (polidietilenglicolsebacat, SKTFT-50) şi nepolare (Apiezon-L).

Sînt date ecuaţiile pentru calcularea căldurilor molare de dizolvare a substanţelor studiate în funcţie de numărul atomilor de carbon şi de oxigen din moleculă. Se arată existenţa unei corelaţii liniare între mărimile relative ale entalpiei şi entropiei de dizolvare a moleculelor sferice ale compuşilor element-organici (CEO). Sînt propuse ecuaţii pentru calculul entropiilor molare de dizolvare a substanţelor studiate în funcţie de numărul atomilor de carbon din moleculă.

Cernoplionokova, V. A., Korol, A. N., Sakodînskii, K. I. şi Koceşkov, K. A., Izv. Akad. Nauk., S.S.S.R., Ser. Him., nr. 4, april. 1975, p. 834—843.

Cinetica şi mecanismul descompunerii nitrobenzenului în fază gazoasă. S-au efectuat cercetări cinetice privind descompunerea nitrobenzenului în fază gazoasă, în scopul stabilirii tuturor factorilor care influenţează viteza şi al determinării constantei de viteză a primei etape elementare a descompunerii.

Se prezintă dependenţa constantei de viteză a descompunerii nitrobenzenului: de presiune la 450°C; de caracteristicile constructive ale reactorului, şi anume de raportul S/V la presiuni iniţiale, variind între 70 torr; de temperatură, la diferite presiuni iniţiale. Se dau constantele de viteză a descompunerii nitrobenzenului la 410°C, la raporturi S/V cuprinse între 0,6 şi 21,0 cm^{-1} şi presiuni iniţiale cuprinse între 9 şi 230 torr, precum şi ale descompunerii inhibate, folosind inhibitori caracteristici proceselor care decurg prin radicali liberi (iod) la un raport $PhNO_2:I_2 = 1:1$, în condiţiile unui raport S/V cuprins între 0,6 şi 36,0 şi la presiuni variind între 10 şi 115 torr.

Pe baza studiilor efectuate au fost găsite condiţiile în care descompunerea nitrobenzenului are loc monomolecular şi s-au determinat caracteristicile cinetice ale etapei de rupere a legăturii Ph-NO_2.

Mateev, V. G., Nazin, G. M., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser Him., nr. 4, april. 1975, p. 774—778.

Promotarea catalizatorilor aluminosilicici cu reactivi sau adaosuri în amestecul de reacţie. Sînt prezentate date experimentale recente privind promotarea catalizatorilor aluminosilicici naturali şi sintetici prin prezenţa, în amestecul de reacţie, a unor substanţe chimice reactive sau inerte. Fenomenul este exemplificat prin ridicarea sensibilă (de la circa 2 la aproape 27%) a transformării *n*-octanului în cracarea catalitică la 518°C şi 18 s prin adaosul de 0,1—0,4% compuşi nesaturaţi; asemănător pot fi promotate alchilarea compuşilor aromatici cu alcooli, polimerizarea, schimbul de hidrogen. Efecte de promotare se mai obţin şi cu substanţe „inerte" (de exemplu, creşterea gradului de transformare la izomerizarea catalitică a *m*-xilenului, a alcanilor, prin adaosul de 0,05—0,15% apă), cu hidracizi halogenaţi (de exemplu, la alchilarea toluenului cu propenă, în prezenţă de urme de HCl), cu compuşii halogenaţi. Fenomenele de promotare de acest tip se obţin şi la reacţii decurgînd la temperaturi joase (în reacţii de dimerizare).

Se discută mecanismul reacţiilor pe aluminosilicaţi şi zeoliţi.

Kolesnikov, I. M., Usp. Him., **44**, nr. 4, april. 1975, p. 622—644.

Caracteristicile comparative ale catalizatorilor de Pd/C în hidrogenoliza silvanului în fază lichidă. Hidrogenoliza silvanului în prezenţa catalizatorilor conţinînd metale din grupa platinei poate decurge în două direcţii principale: formarea de 2-metilfuran hidrogenat la o singură dublă legătură, urmată de hidratare la alcool γ-acetopropilic, şi hidrogenarea totală a 2-metilfuranului la tetrahidrometilfuran.

Orientarea procesului este în funcţie de natura catalizatorului şi de condiţiile de lucru.

S-a studiat cinetica hidrogenolizei silvanului pe diverşi catalizatori de Pd/C. Sînt indicate: curbele cinetice şi potenţiometrice ale hidrogenolizei silvanului, dependenţa activităţii şi selectivităţii catalizatorului de Pd/C (3%) de durata de tratare a acestuia cu hidrogen; influenţa naturii cărbunelui, precum şi a conţinutului de Pd din catalizator, asupra activităţii şi selectivităţii.

Caracterizarea comparativă a catalizatorilor de Pd/C a arătat o activitate superioară a catalizatorilor nestaţionari faţă de cei staţionari, în condiţii identice de hidrogenoliză.

Activitatea şi selectivitatea catalizatorilor nestaţionari se determină după natura cărbunelui activ, tratarea prealabilă cu hidrogen şi conţinutul procentual de paladiu.

Sînt prezentate presupunerile privind etapa care limitează procesul şi se arată influenţa alcoolului γ-acetopropilic asupra activităţii şi selectivităţii catalizatorilor.

Beloslivdova, T. M., Ilina, L. A. şi Nikolaeva, O. K., J. Prikl. Him., **48**, nr. 4, april. 1975, p. 770—773.

INGINERIE CHIMICĂ

Maşini fără părţi în mişcare. A fost dezvoltată o nouă maşină formată dintr-un simplu tub metalic cu un capăt închis şi unul deschis imersat în lichid. Atunci cînd capătul închis al tubului este încălzit, apa începe să oscileze în tub, deplasîndu-se spre acest capăt (denumit „fierbător"), unde generează abur. Ridicîndu-se presiunea, aburul împinge apa spre tubul de exhaustare, de unde aceasta iese în jet. După condensarea aburului, presiunea scade şi ciclul se repetă. Noua maşină poate fi utilizată ca pompă, agitator sau propulsor.

La un raport între durata de descărcare şi durata totală a ciclului de 0,4, înălţimea de ridicare a pompei variază, în funcţie de diametrul ţevii (între 12 şi 150 mm), pînă la 11 m, la debite între 40 şi 4000 l/min.

Payne, P., Chemtech, ian., 1975, p. 47—50.

Calculul unei coloane de distilare pentru amestecuri policomponente. Se prezintă o metodă matematică de calcul pentru proiectarea unei coloane de rectificare cu funcţionare continuă, utilizată pentru separarea fracţiunilor din amestecurile policomponente. Se dă un exemplu de calcul pentru o coloană cu talere, luîndu-se în considerare pierderile de lichid prin antrenare în fază gazoasă şi aportul suplimentar de căldură necesar pe talere individuale.

Vrba, J., Chem. Prüm., **25**, nr. 3, mart. 1975, p. 130—135.

CHIMIE ANORGANICĂ

Secțiunea izotermă la 280°C a sistemului K_2O-CaO-Al_2O_3-H_2O. Pentru procedeul hidrochimic de obținere a aluminei din materii prime nebauxitice prezintă importanță teoretică și practică sistemul K_2O-CaO-Al_2O_3-H_2O, în special la temperaturi de 200—280°C, la care au loc procesele în autoclave. S-a stabilit că la temperatura de 280°C, în sistemul cercetat, la un conținut de 80% apă, în funcție de raportul existent între K_2O, CaO și Al_2O_3, pot cristaliza trei faze solide: boehmitul AlO (H); hidroaluminatul de calciu $4CaO\text{-}3Al_2O_3\cdot 3H_2O$; hidroxidul de calciu, $Ca(OH)_2$, sau un amestec al acestora.

Moșkina, M. K., Kalinina, R. I. și Volkovskaia, A. I., Ucr. Him. J., **41**, nr. 4, april. 1975, p. 376—379.

CHIMIE ANORGANICĂ

Particularitățile formării oxicarburilor de uraniu. S-a cercetat sistemul ternar U-C-O, care prezintă un deosebit interes practic pentru procesul de reducere carbotermică a oxizilor de uraniu. În funcție de viteza de efectuare a procesului de reducere, bioxidul de uraniu trece direct în carbură sau oxicarbură, fără a se forma intermediar monoxidul de uraniu. La efectuarea lentă a procesului, la temperaturi de 1500—1650°C și la o presiune a oxidului de carbon de 10^{-1}-10^{-2} torr, se formează oxicarburi de uraniu, cu formula $UC_{1-x}O_x$, în care x variază între 0,06 și 0,34.

Larin, A. A. și V. G. Vlasov, J. Pricl. Him., **48**, nr. 4, april. 1975, p. 725—729.

Obținerea cloraților printr-un procedeu electrochimic. S-a cercetat procesul de obținere electrochimică a cloraților, într-o celulă de electroliză de laborator, cu electrozi din titan activat, care conțin la suprafață un strat activ, format dintr-un amestec de RuO_2 și TiO_2. Folosind o densitate de curent anodică de 0,4—1,0 A/cm², la temperaturi de 60—80°C pH = 6,2—6,3, s-au realizat randamente de curent de 94%. Prezența ionilor de fier în electrolit duce la scăderea randamentului de curent, iar prezența ionilor de calciu (pînă la 45 mg/l) duce la creșterea tensiunii de lucru. La valori pH = 6,2—6,3, concentrația electrolitului poate varia între 120 și 60 g/l NaCl, fără ca densitatea de curent să scadă.

Cezner, V., Mraz, R., Ronsar, I., Sîrb, V. și Stanislav, T., Chem. Prům., **25**, nr. 3, mart. 1975, p. 135—138.

Interacțiunea fierului cu sulf în soluții alcaline de aluminat. Bauxitele folosite pentru obținerea aluminei conțin de obicei minerale oxidice, sulfurice și sulfatice de fier. În decursul leșierii, în autoclave, cu soluții de aluminat, sulfurile de fier se descompun parțial, soluțiile îmbogățindu-se în sulfură de sodiu și fier. În timpul procesului de descompunere, fierul trece în hidroxidul de aluminiu, înrăutățind caracteristicile aluminei. Cercetările efectuate în vederea înlăturării acestor fenomene au dovedit că solubilitatea fierului în soluții de aluminat este legată de formarea hidroxotioferatului de sodiu, cu compoziția $Na_2[(FeS_2(OH)_2)].2H_2O$. Prin răcirea soluțiilor de aluminat, acesta se separă în fază solidă, la temperaturi de 88—89°C.

Kuznețov, S. I., Gracev, V. V. și Tiurin, N. G., J. Pricl. Him., **48**, nr. 4, april. 1975, p. 748—750.

Obținerea unui silicagel pentru cromotografie. A fost elaborată o metodă de laborator pentru prepararea unui silicagel utilizabil în cromatografie, care poate fi folosit, în special, pentru determinarea pesticidelor cloro și organofosforice. Se prezintă caracteristicile fizico-chimice ale silicagelului obținut, care are o greutate volumetrică de 270—320 g/l, pori cu dimensiunile de 90—110 Å și o suprafață specifică de 200—490 m²/g. Silicagelul prezintă o mare sensibilitate și o bună capacitate de separare, calități care au fost verificate printr-o serie de analize cromatografice efectuate asupra pesticidelor.

Velicikova, V. St., Vassileva, R. I., Lambreva, E. E. și Bonev, N. S., Himia Industria — Sofia, **47**, nr. 2, febr. 1975, p. 63—65.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTORI

Caracteristicile cristalelor feromagnetice cu un grad de dispersie ridicat. S-au cercetat caracteristicile structurale și magnetice ale cristalelor de fier, cobalt, nichel și aliaje ale acestora, avînd un grad de dispersie ridicat. S-a stabilit că determinarea dimensiunilor particulelor metalice feromagnetice cu forme anizotrope trebuie făcută nu prin determinarea razei medii sau a razei maxime a particulelor, ci pe baza curbei de repartiție a dimensiunilor unei axe a particulelor, de exemplu a lungimii, luîndu-se în considerare, de asemenea, coeficientul de anizotropie a formei. S-au determinat parametrii rețelei cristaline și defectele structurale ale particulelor de fier obținute prin depunere electrolitică într-o baie cu două straturi.

Șveț, T. M., Ucr. Him. J., **41**, nr. 4, apr. 1975, p. 356—359.

Obținerea peliculelor magnetice subțiri, cu proprietăți speciale, prin procedeul electrochimic. A fost pus la punct un procedeu electrochimic pentru obținerea peliculelor magnetice subțiri de tip permalloy (aliaj Ni—Fe). Depunerea s-a efectuat dintr-o baie de electrolit de compoziția (mol/l) = Ni^{2+} — 0,3; Fe^{3+} — 0,01; pirofosfat de potasiu, $K_4P_2O_7$ — 0,8; salicilat de sodiu, $C_6H_4OHCO_2Na$-0,1. S-a stabilit că formarea pe catod a aliajului are loc în urma descărcării complecșilor pirofosfatici și salicilici de nichel și de fier și s-a studiat natura electrochimică a acestui proces.

Andriușcenko, F. K., Orehova, V. V. și Grițenko, T. I., J. Pricl. Him., **48**, nr. 4, april. 1975, p. 815—818.

Materiale semiconductoare din carbură de siliciu. Se prezintă procedeele de obținere a materialelor semiconductoare din carbură de siliciu, presate cu lianți pe bază de azotură și oxiazotură de siliciu, cu compoziția: 70% α-SiC + 30% Si_3N_4 și 72% α-SiC + 14% β-SiC + 14% Si_2ON_2. Astfel de materiale prezintă caracteristici valoaroase de semiconductori, avînd utilizări importante în construcția aparaturii electronice și pentru fabricarea rezistențelor pentru cuptoare metalurgice. Se prezintă caracteristicile electrice și fizico-chimice ale noilor materiale pe bază de carbură de siliciu și azoturi de siliciu.

Biolik, F., Rudy Metale Niezelazne, **20**, nr. 3, mart. 1975, p. 116—120.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Un procedeu continuu de obținere a carburii de siliciu. Se analizează avantajele și lipsurile actualului procedeu discontinuu (Acheson), aplicat pe plan mondial pentru sinteza carburii de siliciu, și se prezintă căile de modernizare a acestui procedeu. Pe baza literaturii de patente, se descriu soluțiile moderne propuse în vederea eliminării discontinuității în procesul de sinteză și se dau schițele unor cuptoare, principial noi, pentru obținerea SiC.

Wozniak, K., Chemik, **28**, nr. 1, ian. 1975, p. 13—16.

CHIMIE ORGANICĂ

Cercetarea influenței adaosurilor de alcooli monovalenți drept antidizolvanți în sistemele formate din fracțiuni hidrocarbonice petroliere-furfurol. S-a cercetat influența alcoolilor monovalenți saturați, adăugați drept antidizolvanți în sistemele „fracțiuni hidrocarbonice petroliere-furfurol". Alcoolul etilic, adăugat în furfurol, în cantități de 5 și 10% mol, acționează ca antidizolvant pentru sistemele de hidrocarburi petroliere, separate în intervalul temperaturilor cuprinse între 350 și 400°C. Pe măsura creșterii radicalului hidrocarbonat, alcoolii monovalenți saturați își pierd caracteristicile de antidizolvant. Pentru aceleași sisteme, alcoolii propilic și amilic devin solvenți.

Gherasimov, M. M. și Sopova, N. S., Himia Industria — Sofia, **47**, nr. 2, febr. 1975, p. 57—59.

Progrese în sinteza și cercetarea compușilor organici cu fluor. Chimia compușilor organici cu fluor a cunoscut în ultimile decenii, progrese rapide legate atît de utilizările tehnice, cît și de posibilitățile științifice oferite

de aceşti compuşi. În acest sens se citează obţinerea perfluorhexametilbenzenilor derivînd de la structurile Kekulé (t_t = 209C), Dewar (t_f = 89°C), respectiv Ladenburg (t_f = 110°C). Tehnicile moderne de investigaţie, cu utilizarea calculelor de mecanică cuantică neempirice, spectroscopiei fotoelectronice, RMN a nucleelor ^{19}F şi ^{13}C au dus la cunoaşterea mai aprofundată a chimiei compuşilor stabili cu fluor şi a intermediarilor de reacţie fluoruraţi. Se descriu proprietăţile conferite de atomul de fluor ca substituent la carbonul saturat şi nesaturat, metodele de introducere a fluorului pe cale oxidativă sau neoxidativă, precum şi domeniul de utilizare a acestor compuşi.

Knunianţ, I. L. şi Poluşcik, V. R., Usp. Him., **44**, nr. 4, april. 1975, p. 685—714.

MEDICAMENTE

Prostaglandine. În ultima decadă s-a pus în evidenţă rolul major al prostaglandinelor, acizi carboxilici C_{20} liposolubili, conţinînd un ciclu C_5, mai multe grupe funcţionale cu oxigen şi cel puţin o dublă legătură. Ele apar în organismele animale şi, au printre altele, rol de stimulatori ai musculaturii netede, sînt descrise biosinteza, metabolismul şi proprietăţile farmacologice ale prostaglandinelor, tehnicile analitice de dozare, sinteza produselor naturale şi a analogilor, precum şi chimia lor. Datorită acţiunii abortive şi luteolitice, bronhospasmolitice, inhibării secreţiei intenstinale şi efectelor asupra circulaţiei sangvine şi cordului, substanţele prezintă un interes deosebit.

Bartmann, W., Angew. Chem., **87**, nr. 5, mart. 1975, p. 143—151.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Amonoliza oxidativă a pseudocumenului. S-a studiat amonoliza oxidativă a pseudocumenului într-o instalaţie continuă, folosind drept catalizator un amestec de oxid de vanadiu şi oxid de titan, activat timp de două ore, la 600°C, în curent de aer.

Sînt prezentate unele caracteristici (temperatura de topire, conţinuturile de C, H, N) ale produselor de reacţie rezultate, precum şi ale acizilor aromatici obţinuţi din aceste produse. S-au stabilit: influenţa temperaturii asupra reacţiei de amonoliză (pseudocumen nereacţionat, produsele formate: 3,4-dimetilbenzonitril, dinitrilmetiltereftalic, dinitril-4-metilizoftalic, 1,2,4-tricianobenzen, 4-cianoftalimida şi CO_2); a cantităţii de amoniac asupra formării 4-cianftalimidei la temperaturi cuprinse între 350 şi 420°C şi a timpului de contact, la 400°C, asupra desfăşurării reacţiei.

Suvorov, B. V., Sembaev, D. H. şi Kolodina, I. S., Dokl. Akad. Nauk., S.S.S.R., Ser. Him., **221**, nr. 2, mart. 1975, p. 388—391.

Direcţiile de valorificare a *m*-xilenului şi utilizarea derivaţilor acestuia. Posibilităţile de valorificare a *m*-xilenului sînt mai mari decît ale altor izomeri ai xilenului. Se prezintă principalele tehnologii de valorificare a *m*-xilenului aplicate în prezent, şi anume: obţinerea acizilor benzocarboxilici; a izoftalonitritului; a *m*-xilendiaminei şi a derivaţilor acesteia; a xilenolilor şi vinilxilenolilor; a derivaţilor halogenaţi etc. Se apreciază că principalele căi de perspectivă în vederea valorificării *m*-xilenului sînt: producţia acidului izoftalic şi a izoftalonitrilului, utilizaţi din ce în ce mai mult în tehnologia de obţinere a răşinilor poliesterice şi poliamidice, poliuretanilor etc. În viitor, *m*-xilenul va fi utilizat pentru obţinerea *o*- şi *p*-crezolilor şi a 2,4- şi 3,5-xilenolilor.

Klosowicz, R., Chemik, **28**, nr. 1, ian. 1975, p. 9—12.

Obţinerea acidului trimelitic prin oxidarea, în fază lichidă, la presiuni ridicate, a pseudocumenului. S-a cercetat influenţa diferiţilor factori asupra procesului de oxidare catalitică, în fază lichidă, sub presiune, a pseudocumenului, în prezenţă de acid acetic şi anhidridă acetică, precum şi în prezenţa unui sistem de catalizatori pe bază de acetat de cobalt-bromură de sodiu. Au fost construite trei diagrame de echilibru, cu ajutorul cărora s-au determinat condiţiile optime de obţinere a acidului trimelitic, şi au fost deduse ecuaţiile care ilustrează procesul de sinteză. S-a obţinut acidul trimelitic cu un indice de aciditate de 790, la un randament de 92%. Acidul obţinut conţine mici cantităţi de acizi mono- şi dicarboxilici.

Filipov, L. A., Dimitrov, D. I., Stefanov, A. D., şi Danev, S. I., Himia Industria — Sofia, **47**, nr. 2, febr. 1975, p. 68—70.

CHIMIE ANALITICĂ

O metodă selectivă şi sensibilă de determinare complexometrică a calciului şi magneziului din dolomite. Analiza statistică a rezultatelor experimentale a demonstrat posibilitatea folosirii reactivului, „palladiazo" pentru titrarea complexometrică (EDTA) a Ca(II) şi Mg(II) din dolomite. Aspectul original al acestei metode rezultă din faptul că reactivul „palladiazo" poate acţiona fie ca reactiv metalocrom la titrarea Ca singur, fie ca indicator de absorbţie la determinarea sumei Ca + Mg. În ultimul caz, se formează pe precipitatul de $Mg(OH)_2$, un complex ternar de Ca-Mg-palladiazo, de culoare albastră, care virează în purpuriu după retitrarea $Ca(OH)_2$. Acesta trece în soluţie, lăsînd în urmă complexul binar $Mg(OH)_2$-palladiazo. Metoda permite dozarea directă a 1—10 mg Ca(II) în prezenţa a pînă la 10 mg, Mg (II) într-un mediu de NaOH 0,1 M; suma Ca(II) + Mg(II) poate fi determinată într-o altă parte alicotă, într-un mediu de NH_3—NH_4 (pH = ± 1) Metoda prezintă o abatere medie standard de ±0,4% pentru Ca(II) şi de maximum ±0,6% pentru determinarea, prin diferenţă, a conţinutului de Mg(II).

Alvarez-Jimenez, M. D., Perez-Bustammante, J. A. şi Burriel Marti, F., Anal. Chem. (London), **47**, nr. 3, mart. 1975, p. 512—515.

Studiul extracţiei în sistemul fosfat-wolframat. În vederea punerii la punct a unor noi metode analitice perfecţionate de dozare a wolframului, s-a cercetat extracţia în sistemul fosfat-wolframat. Spectrele de absorbţie a soluţiilor care conţin un amestec de fosfat-wolframat prezintă un maximum la 260—262 nm, ceea ce corespunde formării unui complex fosfowolframic. S-a cercetat extracţia acestui complex cu alcoolii alifatici la diferite acidităţi. S-a stabilit că la pH = 1 extracţia este de 75%. A fost determinată structura complecşilor fosfowolframici formaţi la diferite valori de pH şi au fost analizate posibilităţile de utilizare a reacţiilor studiate în chimia analitică.

Pilipenko, A. T., Skaravski, I. F. şi Sainskaia, L. G., Ucr. Him. J., **41**, nr. 4, april. 1975, p. 414—416.

Reacţii de culoare a iridiului. Reacţii cunoscute de culoare a iridiului, cu interes major pentru chimia analitică, sînt puţine.

S-a studiat reacţia iridiului cu compuşi care formează chelaţi (practic, de toate tipurile). Cele mai bune s-au dovedit a fi reactanţii din grupa piridilazonaftolului-piridilazoresorcinei. Reacţiile de culoare a iridiului cu compuşii piridil- şi tiazolilazo au loc şi fără o carbonilare prealabilă a iridiului. În prezenţa propanolului se formează compuşi ai iridiului suficient de labili pentru a reacţiona cu aceşti reactanţi. Cele mai interesante reacţii s-au observat în cazul: 6-(2-tiazolilazo)-3-dietil-*m*-aminofenolului, 5-(2-tiazolilazo)-2-monoetilamino- *p*-crezolului, 2-(2-piridilazo)-5-dietil-*m*-aminofenolului şi 5-(2-piridilazo)-2-monoetilamino-*p*-cresolului.

Studierea sistematică a reacţiei iridiului cu liganzii organici şi rezultatele obţinute au permis să se stabilească grupa de reactanţi de perspectivă, şi anume grupa compuşilor piridil- şi tioazolilalchilaminofenolici. Cea mai mare sensibilitate a prezentat-o 6-(2-tiazolilazo)-3-dietilmetaaminofenolul.

Se indică o metodă fotometrică de determinare a iridiului.

Goroşko, G. G., Dedkov, I. M. şi Ermakov, A. N., Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Him., **221**, nr. 3, 1975, p. 613—616.

Determinarea azotaţilor din apă prin dozarea amoniacului. Azotaţii din apă pot fi determinaţi prin măsurarea amoniacului format ca urmare a reducerii eterogene cu aliaj Devarda. Randamentul reacţiei de reducere este cantitativ. Metoda prezintă o precizie şi reproductibilitate bune şi poate fi folosită la toate tipurile de apă, începînd cu cele minerale şi terminînd cu apele reziduale. Analizele pot fi executate fie manual, fie automat.

Mertens, J., van de Winkel, P. şi Massart, D. L., Anal. Chem. (London), **47**, nr. 3, mart. 1975, p. 522—526.

Determinarea seleniului din ape şi efluenţi industriali, prin absorbţie atomică fără flacără. Prezenţa seleniului în alimente sau apă poate constitui un pericol grav pentru sănătate, prin caracterul cumulativ al toxicităţii sale. Determinarea conţinutului de seleniu în limitele de 1,0 la 50 μ g/l se poate face prin spectrometrie atomică fără flacără, după tratarea de probe pe o răşină schimbătoare de ioni, pentru a elimina interferenţa altor cationi metalici, şi adăugare de molibden, pentru a mări sensibilitatea şi a suprima interferenţa anionilor anorganici.

Henn, E. L., Anal. Chem. (London), **47**, nr. 3, mart. 1975, p. 428—432.

Determinarea alchilplumbului din benzine folosind o tehnică simplă şi rapidă de cromatografie în fază gazoasă (spectrometrie atomică de absorbţie). Prin ataşarea unui bloc de cromatografie în fază gazoasă, cu funcţionare în regim izoterm, la un spectometru de absorbţie atomică se creează posibilitatea determinării conţinutului total şi individual de derivaţi alchilici ai plumbului din benzinele etilate şi neetilate. Metoda permite analizarea unei probe la fiecare 5 min şi nu necesită o pregătire specială a probelor. Precizia metodei este comparabilă cu cea prevăzută prin ASTM/IP.

Limita de sensibilitate este de circa 0,2 p.p.m. Pb pentru fiecare tip de alchil. Cu anumite modificări limita de sensibilitate poate fi scăzută la un nivel suficient pentru controlul poluării mediului ambiant.

Coker, D. T., Anal. Chem. (London), **47**, nr. 3, mart., 1975, p. 386—389.

Metodă rapidă de determinare a compoziţiei gazelor naturale prin cromatografie în fază gazoasă. Compoziţia gazelor naturale bogate în metan poate fi determinată rapid folosind o singură coloană de Porapak-R cu programare de temperatură. Sistemul de detecţie cuprinde două detectoare care operează în serie, respectiv un detector de conductibilitate termică, pentru N_2, O_2, CO_2 şi C_2H_6, şi un detector de ionizare în flacără, pentru C_2H_6 şi hidrocarburi mai grele. Conţinutul de metan al gazelor se calculează prin diferenţă. Puterea calorifică poate fi calculată din rezultatul analizei, cu o abatere relativă standard ($n = 17$) de 0,22%. Eroarea sistematică a metodei este neglijabilă.

Stufkens, J. S. şi Bogaard, H. J., Anal. Chem. (London), **47**, nr. 3, mart. 1975, p. 383—386.

POLUARE. APE REZIDUALE

Probleme legate de purificarea gazelor de la convertizoarele de cupru. Sînt prezentate datele privind proiectarea, construcţia, punerea în funcţiune şi experimentarea industrială, preliminară, a instalaţiei pentru purificarea gazelor de convertizor din uzina de cupru „Legnica" din R. P. Polonă. Se dă schema instalaţiei de purificare. Analiza detaliată a datelor experimentale privind desprăfuirea gazelor, avînd un conţinut iniţial de substanţe de circa 19 g/Nm³, a dus la întocmirea unui plan de măsuri tehnologice care să asigure o funcţionare optimă a instalaţiei de desprăfuire.

Mʼscichowski, A., Rudy Metale Niezelazne, **20**, nr. 3, mart. 1975, p. 132—137.

Procedee electrochimice de neutralizare a apelor reziduale. Se prezintă date privind procedeele electrochimice de purificare a apelor reziduale de fenoli, cianuri, rodanuri, compuşi organo-fosforici, compuşi organici cu sulf; procedeele de regenerare a acidului sulfuric şi a hidroxidului de sodiu din soluţiile reziduale de sulfat de sodiu; valorificarea cromului din soluţiile reziduale de la galvanizare; valorificarea fierului şi a metalelor neferoase (în special Cu) din soluţiile de la decapare etc. Se discută eficienţa procedeelor electrochimice comparativ cu a celor chimice.

Kaczmarek, T. şi Dylewski, R., Chemik, **28**, nr. 1, ian. 1975, p. 3—9.

DIVERSE

Planificarea desfăşurării sintezelor organice cu ajutorul inteligenţei artificiale. Structura moleculelor organice poate fi descrisă cu ajutorul unui vector-coloană, format dintr-un număr de elemente, iar reacţia chimică, prin diferenţa între vectorii ce reprezintă moleculele participante. Suma obţinută prin compunerea liniară a vectorilor care reprezintă reacţiile de sinteză a unor molecule organice este egală cu diferenţa dintre vectorul moleculei ce urmează a fi obţinută şi vectoarele moleculelor reactante. Inteligenţa artificială pentru planificarea desfăşurării sintezei organice este formată dintr-un sistem de programe de stocare şi de prelucrare, de căutare a succesiunii operaţiilor şi de control al structurii.

Benedek, P., Magy, Kem. Lapja, **30**, nr. 1, 1975, p. 48—53.

Metoda de rezolvare a problemelor la limita în calculul operaţiilor unitare. Majoritatea modelelor matematice pentru operaţiile unitare sînt formate din sisteme de ecuaţii diferenţiale pentru condiţiile-limită. Multe dintre sistemele de calcul permit însă, rezolvarea problemelor pentru condiţiile iniţiale.

Autorii sugerează o nouă metodă pentru transformarea problemelor la limită în probleme pentru condiţiile iniţiale, pe care o ilustrează prin soluţionarea a trei probleme de diferite tipuri care pot fi descrise prin sisteme de ecuaţii diferenţiale liniare şi nelinare. Pentru rezolvarea acestor probleme se pot folosi calculatoare atît analogice, cît şi numerice.

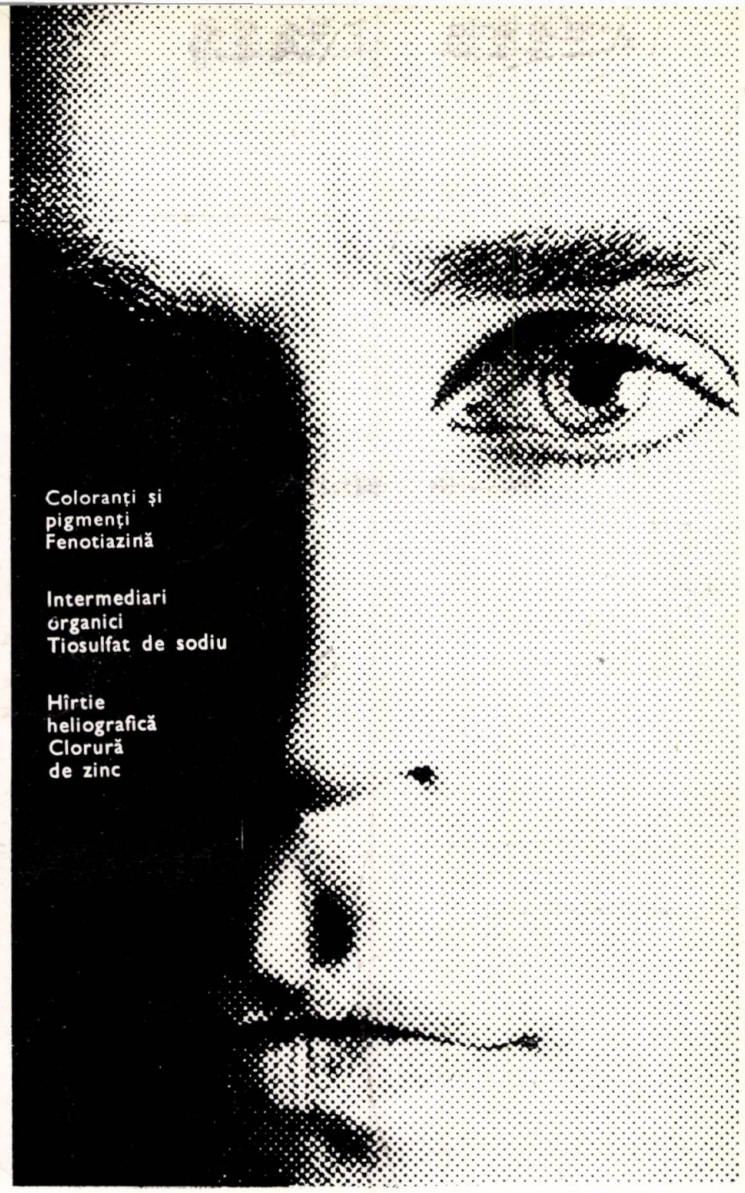
Arva, P. şi Szeifert, F., Magy. Kem. Lapja, **30**, nr. 1, 1975, p. 6—12.

INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE
OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ-REVISTA DE CHIMIE
Calea Plevnei 139, telefon 49.22.60, CP 2010, Bucureşti, Sectorul VII

Editor şi Administrator: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 41 04 80 sau 23 91 19; cont virament 30.14.5.03.40. BN R.S.R., filiala sectorului 1; abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii; în vînzare la librăriile din ţară; preţul unui exemplar: 8 lei. Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/5949/1974.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Idex 4 4304



Coloranți și
pigmenți
Fenotiazină

Intermediari
organici
Tiosulfat de sodiu

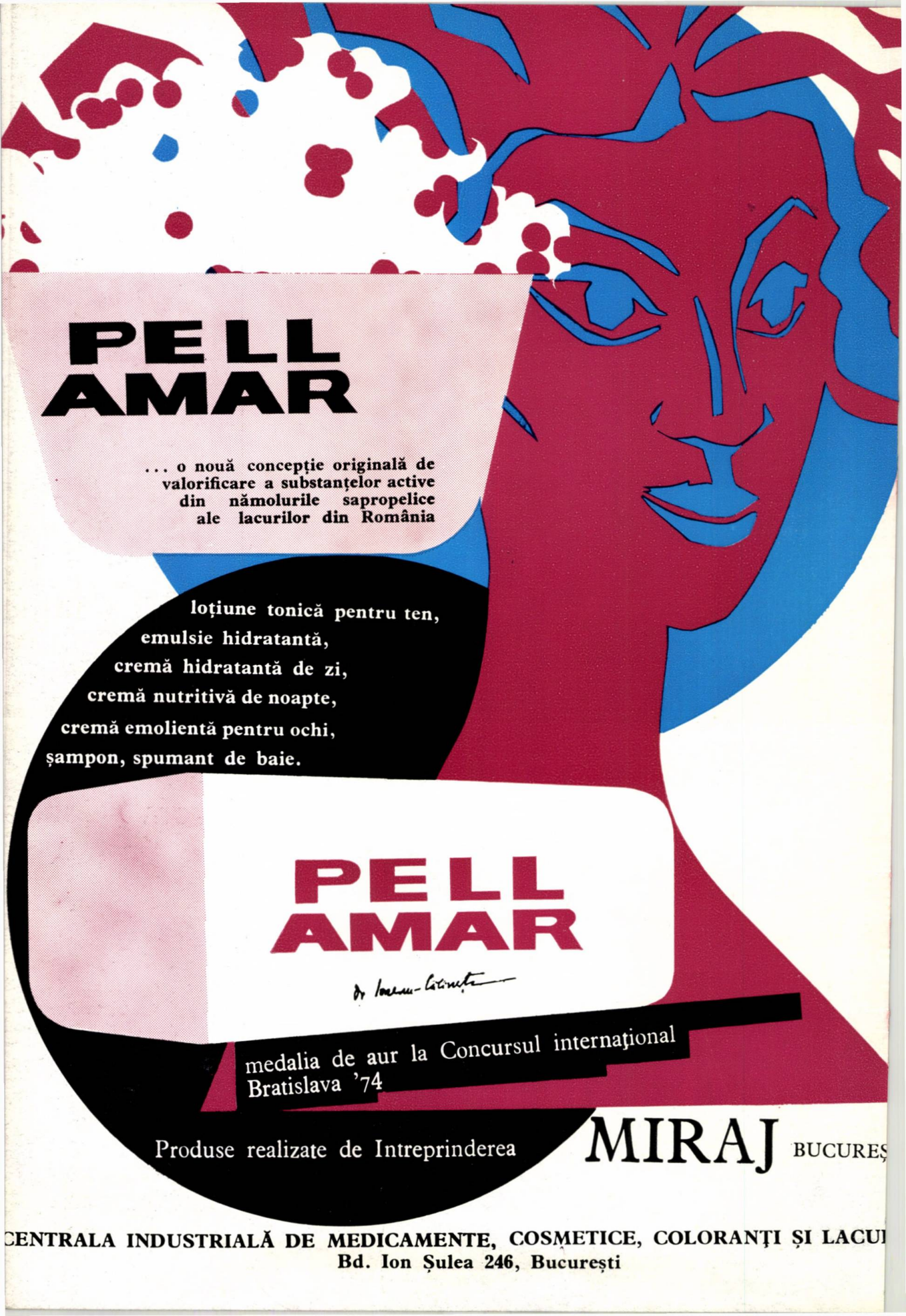
Hîrtie
heliografică
Clorură
de zinc

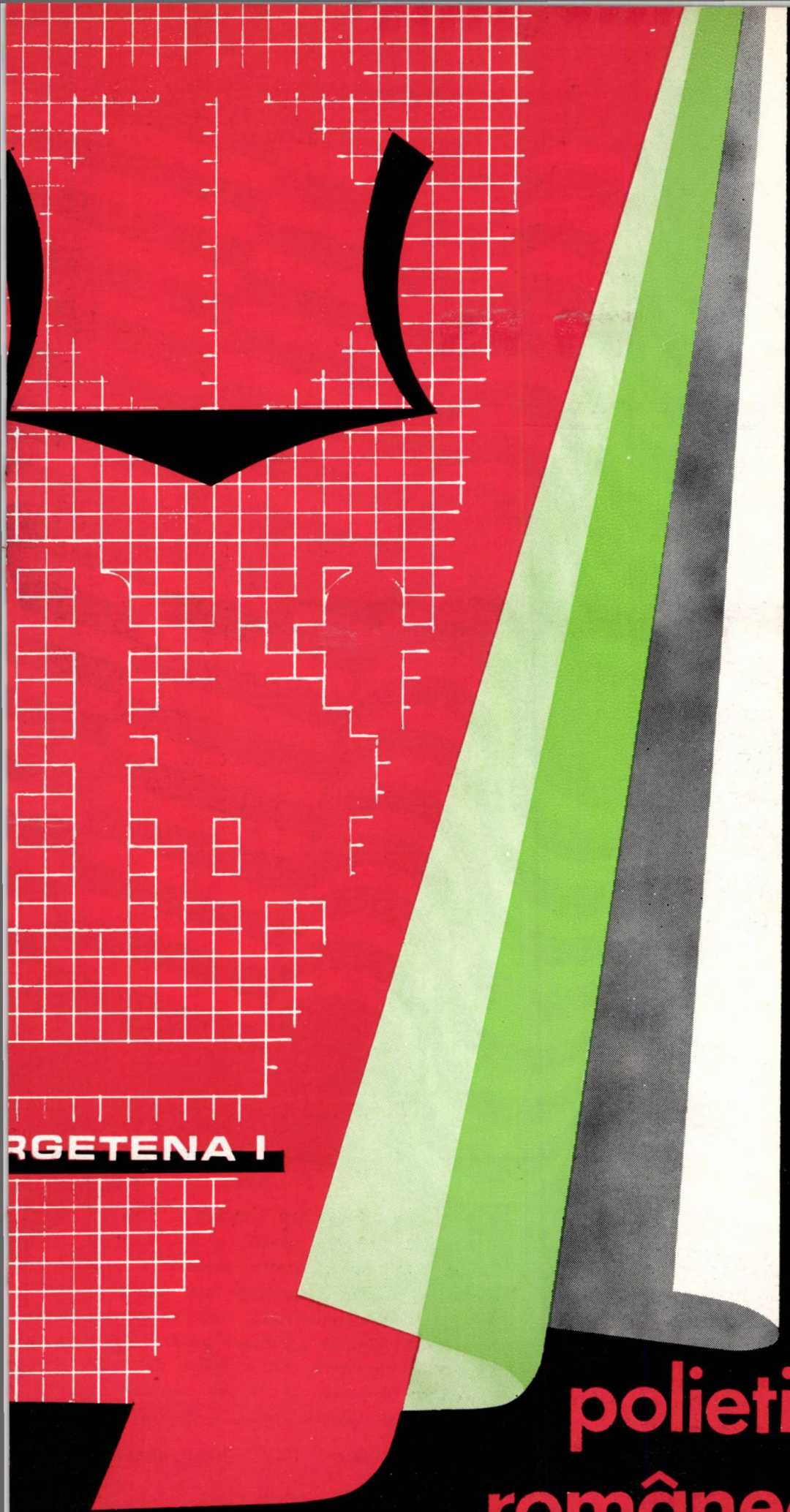
Întreprinderea de coloranți „Colorom”-Codlea

produce

în sprijinul industriei textile și de pielărie, industriei de lacuri, cerneluri și mase plastice, industriei cauciucului, precum și pentru uz veterinar, uz casnic, industria de coloranți și medicamente, foto etc.

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE MEDICAMENTE,
COSMETICE, COLORANȚI ȘI
LACURI
București, Bd. Ion Șulea, 246


PELL
AMAR
... o nouă concepție originală de valorificare a substanțelor active din nămolurile sapropelice ale lacurilor din România
loțiune tonică pentru ten,
emulsie hidratantă,
cremă hidratantă de zi,
cremă nutritivă de noapte,
cremă emolientă pentru ochi,
șampon, spumant de baie.
PELL
AMAR
medalia de aur la Concursul internațional Bratislava '74
Produse realizate de Intreprinderea MIRAJ BUCUREȘ
CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACU
Bd. Ion Șulea 246, București



Combinatul Petrochimic Pitești

vă stă oricînd la dispoziție cu:

INFORMAȚII
privind produsul său ARGETENA I — marca înregistrată a polietilenei de înaltă presiune;

MOSTRE
de ARGETENA I, produs din care prin injecție și suflare se obțin:

- conteinere
- vase pentru substanțe corosive
- tuburi
- obiecte de uz casnic
- jucării
- flacoane

Cu ARGETENA I, se realizează de asemenea:

- căserări
- acoperiri de cabluri
- ambalaje pentru industria alimentară, chimică și farmaceutică

ARGETENA I
se exportă prin
CHIMIMPORTEXPORT
Bd. Republicii 10
Telefon 16 06 36
Telex: 011184, 011185
București
ROMANIA

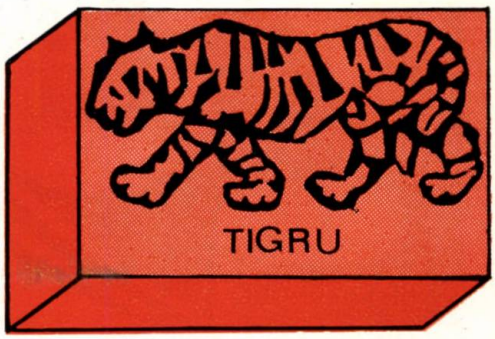
polietilenă românească

CFA
BRĂILA
ROMÂNIA
Şos. Vizirului km 10
Telelon: 16100, 31778
Telex: 55247
OMBINATUL DE FIBRE ARTIFICIALE BRĂIL
C ALITATE
F RUMUSEŢE
A CCESIBILITATE
Produce
• celofibră tip bumbac şi lînă pentru industria textilă • fire cord şi reţea cord viscoză pentru anvelope şi ţesături tehnice • celofan şi confecţii din celofan pentru ambalaje • carboximetilceluloză tehnică pentru foraje • carboximetilceluloză purificată pentru industria textilă, papetară, ceramică etc. • suflat de sodiu anhid pentru industria celulozei şi hîrtiei, textilă, ceramică • sulfură de carbon pentru industria de viscoză • acid su
Exportator ISCE DANUBIANA
Tel.: 49.50.60; Telex: 11489, 11749, 11842
Splaiul Independenţei, 202 A Bucureşti — ROMANIA

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE,
COSMETICE, COLORANŢI ŞI LACURI

Bucureşti, Bd. Ion Şulea, 246

Intreprinderea de săpun „STELA"
Şos. Colentina, 54
Telefon: 35.03.66
Telex: 11711 issb r
Bucureşti — ROMÂNIA



SĂPUNUL DE RUFE **TIGRU** CURĂŢĂ TOATE PETELE

CREȘTEREA MONOCRISTALELOR DE SILICIU ÎN VID ȘI ÎN MEDIUL GAZOS FĂRĂ CREUZETE CU AJUTORUL INSTALAȚIEI DE INDUCȚIE CU ÎNALTĂ FRECVENȚĂ „CRISTAL—106"

„CRISTAL-106" — funcționează în atmosfera fără vapori de acizi, baze și praf bun conducător de electricitate, la o temperatură a aerului între + 10°C și + 40°C.

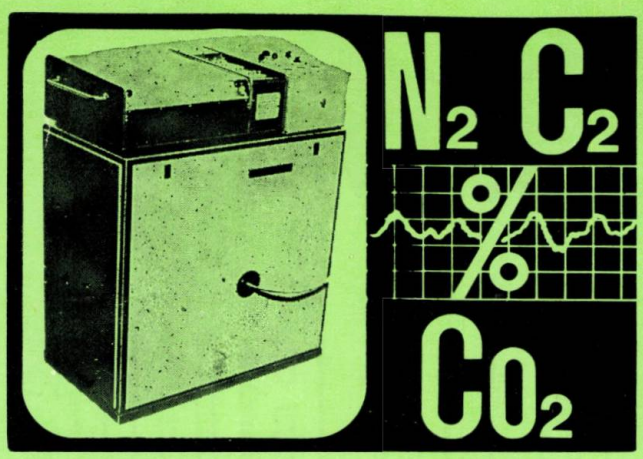
„CRISTAL-106" — permite realizarea topiturii cu ajutorul unui inductor:
* cu diametrul interior MAI MARE decît diametrul lingoului (cursa utilă se efectuează prin deplasarea laterală a inductorului topitor, iar cursa de întoarcere — fără deplasarea laterală)
* cu diametrul interior MAI MIC decît diametrul lingoului (cursa utilă se efectuează prin deplasarea laterală a inductorului topitor, iar cursa de întoarcere cu inductorul topitor deplasat în afara lingoului).

„CRISTAL-106" — este compus din cuptor, generator-redresor și instalația de programare și urmărire automată a diametrului lingoului programat (de obținut).

„CRISTAL-106" — productivitatea medie 120 g/h
— diametrul lingoului (de obținut) 50 mm
— lungimea lingoului (de obținut) 550 mm

Exportator **V/O TECHMASHEXPORT**

U.R.S.S., MOSCOVA B—330, Str. Mosfilmovskaia, 35, Telex: 7568



Spectrometrul de masă MX—6202

aparat pentru cercetarea schimbului de gaze al organismului uman în condiții clinice.

DESTINAT STUDIULUI FIZIOLOGIEI RESPIRAȚIEI, STABILIRII DIAGNOSTICULUI ANUMITOR BOLI, ANALIZEI CHIMICE, CONTROLULUI RESPIRAȚIEI ÎN TIMPUL INTERVENȚIILOR CHIRURGICALE PRIN ANALIZA SIMULTANĂ A CONȚINUTULUI DE AZOT, OXIGEN ȘI BIOXID DE CARBON ÎN AERUL EXPIRAT.

Caracteristici tehnice generale:

Posibilitatea înregistrării masei fiecărui component, u.a.m.	12÷44
Intervalul de măsură, % de volum	
N_2 și O_2	0÷10;0÷100
CO_2	0÷10

Exportator: V/O **Techsnabexport**

U.R.S.S., MOSCOVA, Telex: 7628

PLASTIFIANȚI

Ftalat de dibutil
Ftalat de di-2-etil-hexil
Ftalat mixt cu alcooli C7, C8 și C9
Adipat de di-2-etil-hexil
Sebacat de di-2-etil-hexil

Ulei de floarea soarelui epoxidat
Poliadipat de propilenglicol

Producător

ÎNTREPRINDEREA CHIMICĂ

SOLVENTUL

Timișoara, Splaiul N. Titulescu, 31
Telefon : 11851 ; Telex : 43259

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI
București, Bd. Ion Șulea, 246

DIE RUMÄNISCHE CHEMISCHE INDUSTRIE

IST AN DER INTERNATIONALEN MESSE

LEIPZIG

31 August — 7 September 1975

durch ihre
Aussenhandelunternehmen
vertreten:

CHIMIMPORTEXPORT

— Exporteur von Grundchemikalien und petrolchemischen Erzeugnissen, Pharmazeutika, Arzneimitteln, Pigmenten, Lacken, Farben, Reagenzien, Kosmetika, Waschmitteln, Seifen.

DANUBIANA

— Exporteur von Reifen und technischen Kautschukerzeugnissen, Kunststoffen, chemischen Düngemitteln für den Ackerbau, Synthesefasern und-fäden.

PETROLEXPORT

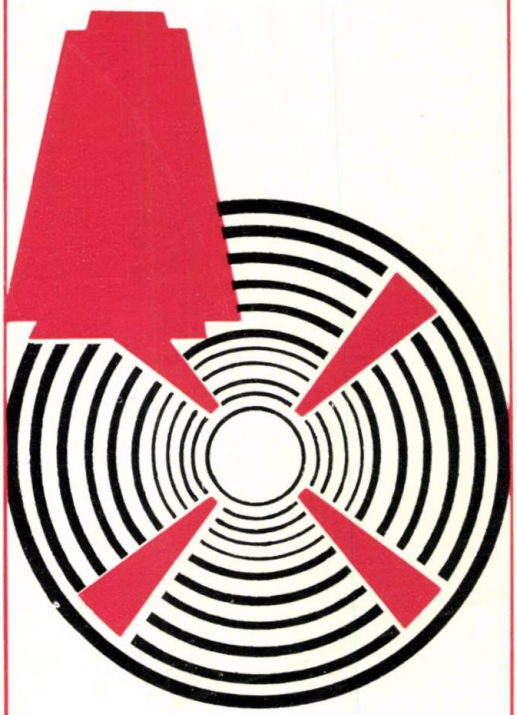
— Exporteur von Erdölerzeugnissen, aromatischen Kohlenwasserstoffen.

WIR FÜHLEN UNS BEEHRT SIE IN HALLE NR. 2 ZU BEGRÜSSEN

FIBRE DE MĂTASE DIN STICLĂ

UN MATERIAL AL PREZENTULUI ȘI AL VIITORULUI

Produsele noastre sînt destinate în special industriei de materiale plastice și industriei electronice, fiind livrate în următoarele sortimente:

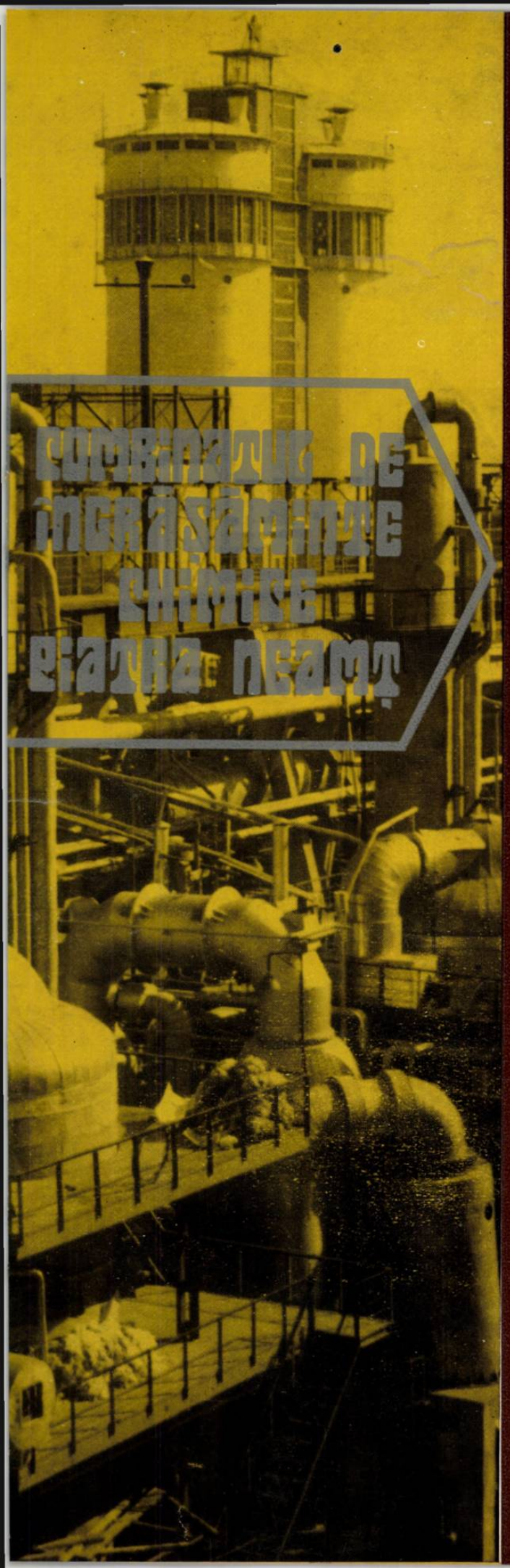


— semitort din sticlă (pentru procedeele de extrudere, de trefilare și de bobinare);
— rețea de mătase din sticlă (pentru fabricație manuală);
— mătase din sticlă tăiată;
— fire de mătase din sticlă;
— benzi de mătase din sticlă.

Producător:
VERTEX LITOMYŠL SKLOPLAST,
Trnava — Cehoslovacia

Exportator:
GLASSEXPORT A.G. CS 46174
Liberec — Cehoslovacia

BOHEMIA Glass
MADE IN CZECHOSLOVAKIA



COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE PIATRA NEAMȚ

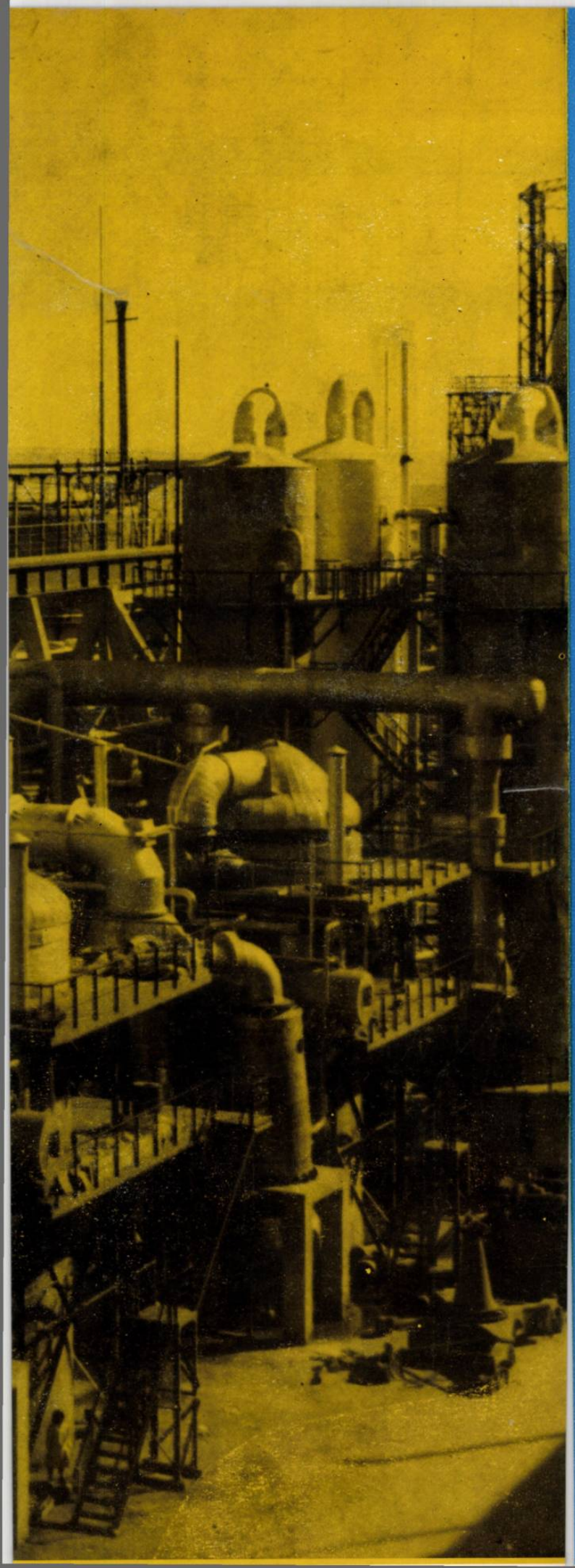
~

Unitate cu tradiție în fabricarea fertilizanților pe bază de azot, livrează diverse sortimente de azotat de amoniu și nitrocalcar, uree granulată și cristalizată, amoniac tehnic, azot gazos și lichid.

Telex: 025215

Telefon: 12800

~



Intreprinderea de detergenți Timișoara

Calea Buziașului nr. 3—5; Telefon: 35365; Telex: 013281

FDT

°BIOTIM°BIOTIM°BI

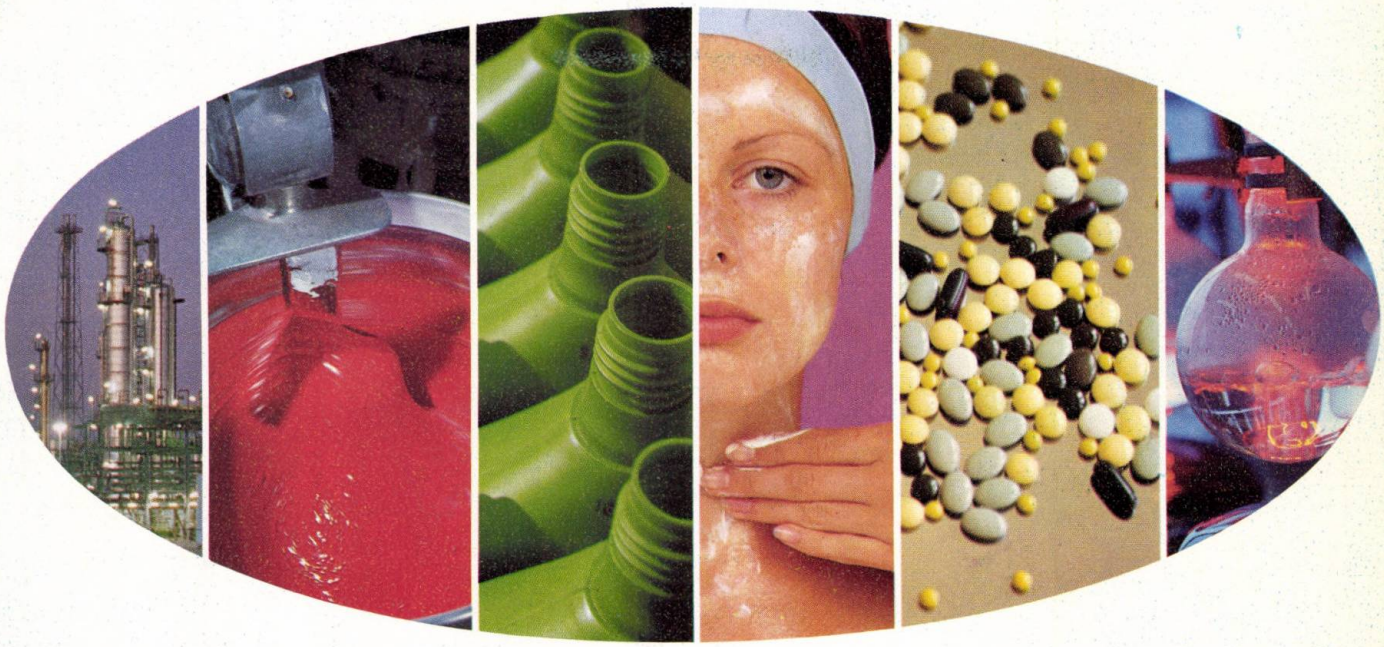
NOU

BIOTIM

Detergent
cu enzime
pentru
înmuiere
și prespălare

BIOTIM

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE MEDICAMENTE,
COSMETICE,
COLORANȚI ȘI LACURI
București
Bd. Ion Șulea, 246



Largi domenii de aplicație. Materii prime și auxiliare organice.

Henkel

Henkel & Cie GmbH · Sparte Organische Produkte · Dehydag-Produkte · D-4000 Düsseldorf 1 · Postfach 1100

Alcooli graşi

monoalcooli:
alcooli graşi puri şi chimici puri C_8-C_{22},
pe bază de uleiuri şi grăsimi naturale, primari neramificaţi nesaturaţi şi pari;
indicele de iod între 45 şi 170
dialcooli:
decandiol - 1.10, 12- hidroxistearilalcool.

Produşi ai alcoolilor graşi

cloruri alchidice;
alcooli graşi etoxilaţi/propionoxilaţi;
sulfaţi ai alcoolilor graşi şi sulfaţi eterici ai alcoolilor graşi;
(săruri de NH_4, Na, Li, Mg, trietanolamină);
esteri ai alcoolilor graşi;
alcooli Guerbet.

Produşi ai acizilor graşi

amine etoxilate;
amide ale acizilor graşi;
alcanolamide şi etoxialcanolamide ale acizilor graşi;
nitrili ai acizilor graşi;
esteri ai acizilor graşi, gliceride parţiale, trigliceride,
esteri epoxidici ai acizilor graşi, trigliceride epoxi;
uleiuri de ricin, hidratate.

Produse speciale

compuşi de amoniu cuaternari şi amfoteri;
alginaţi, metilceluloze şi carboximetilceluloze.

Plastifianţi

adipaţi, monomeri şi polimeri;
esteri ai acizilor graşi;
esteri ai acizilor graşi şi trigliceride epoxidice;
ftalaţi;
sebacaţi, monomeri şi polimeri.

Dizolvanţi

hidronaftaline;
ciclohexanoli;
metilciclohexanoli.

Industria cosmetică

Substanţe de bază, emulgatori, factori de consistenţă şi componente uleioase pentru creme, loţiuni, geluri, substanţe de bază pentru preparate decorative, spumigene, unguenţi, materii pentru luciu perlat, materii de îngroşare şi stabilizatori de spumante pentru şampoane, spumante pentru băi şi duşuri. Produse de bază pentru loţiuni de păr. Preparate spumante pentru paste de dinţi. Substanţe de gonflare pentru soluţii apoase, emulsii si paste de dinţi.

Industria farmaceutică

Baze, emulgatori, factori de consistenţă şi componenţi uleïci pentru creme, loţiuni, geluri, mase supozitoare, materii de expandare, unsori pentru forme de turnare şi compuşi de întîrziere pentru tablete. Spumanţi pentru preparate de băi terapeutice, preparate de spălat părul şi întreţinere a dinţilor.

Industria chimică

Materii prime pentru producerea de detergenţi, umectanţi şi substanţe de dispersie, emulgatori, aditivi lubrifianţi, sinteze chimice. Intermediari şi materii prime pentru detergenţi şi curăţitori, auxiliari pentru textile, tratarea suprafeţelor metalice, pesticide, auxiliari pentru construcţii, şabloane cu întrebuinţare îndelungată, dizolvanţi pentru procese tehnice.

Industria materialelor plastice

Plastifianţi epoxi şi plastifianţi speciali pentru PVC şi alte materiale plastice. Mijloace de lubrifiere individuală şi combinată pentru materiale termoplastice şi duroplastice. Emulgatori pentru polimerizare, substanţe antibloc şi de lunecare pentru fabricarea de polietilenă.
Reducători şi stabilizatori de viscozitate, materii antistatice pentru ABS, materii de protejare împotriva aburirii.

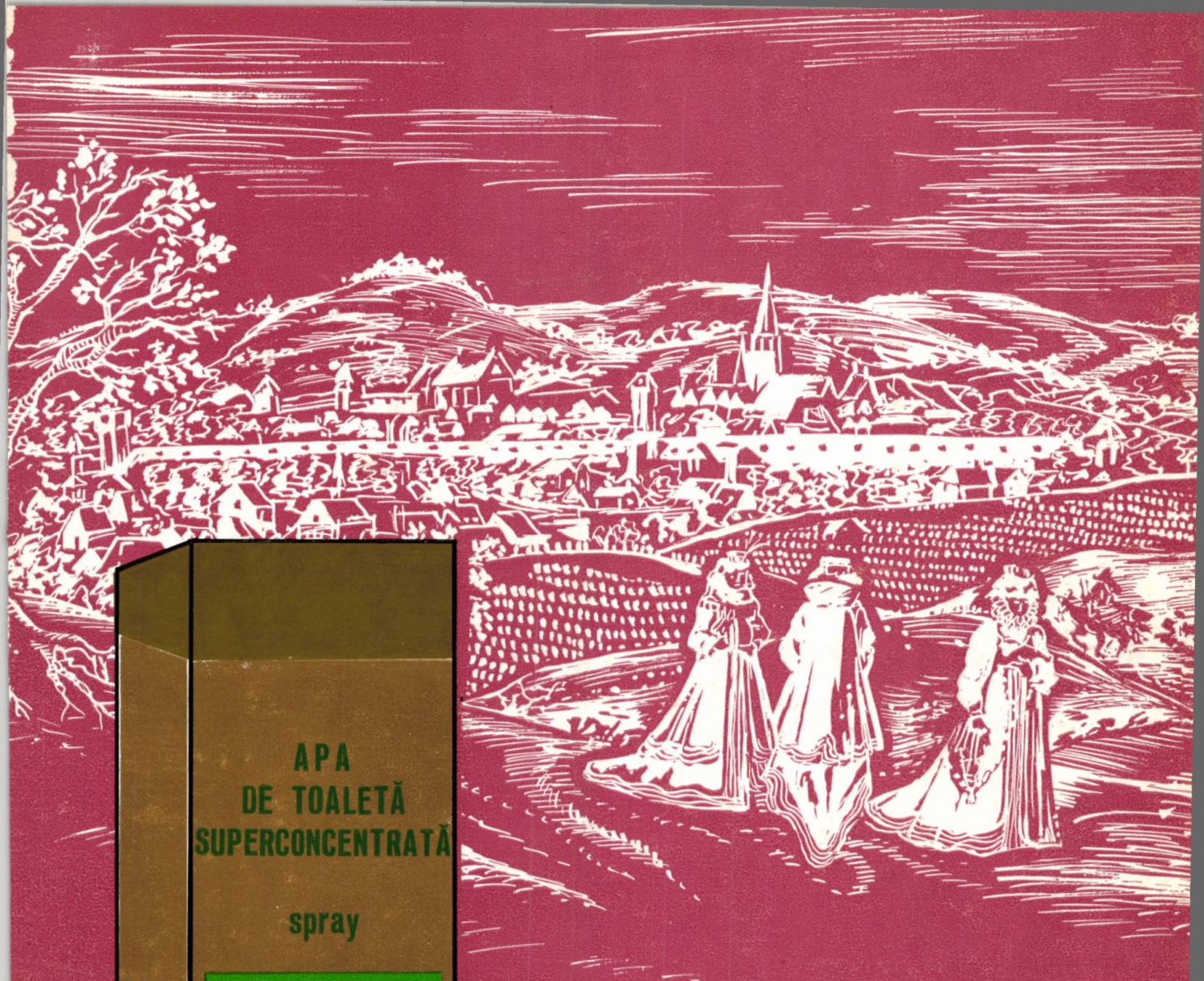
Industria de lacuri şi vopsele

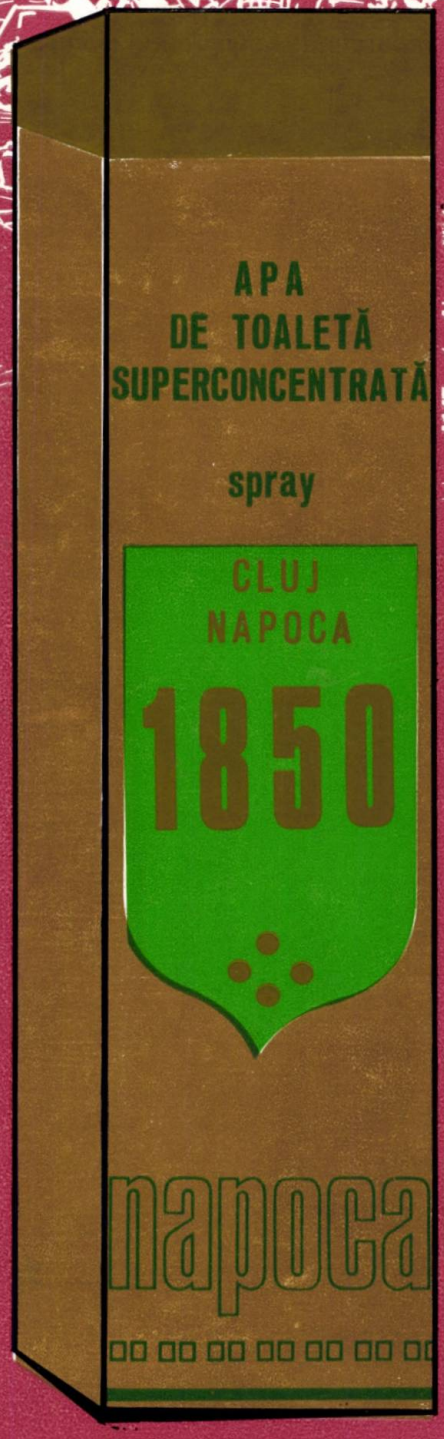
Antisedimentante, substanţe de îngroşare şi de tixotropie, substanţe de prevenire a scurgerii, umectanţi şi substanţe de dispersie, antispumanţi şi conservanţi, produse de aerare pentru sisteme olefine, substanţe de prevenire a dispersiei culorilor, antipeliculogene, substanţe de contopire, separare şi uscare, plastifianţi speciali şi epoxi, emulgatori pentru polimerizare, adezivi pentru lacuri poliuretanice.

Henkel

KPI. KL. R

Henkel & Cie GmbH · Sparte Organische Produkte · Dehydag-Produkte · D-4000 Düsseldorf 1 · Postfach 1100





UN MESAJ MODERN
DIN EPOCA TRECUTĂ

Miros plăcut, discret, persistent
datorită conţinutului bogat
în uleiuri eterice naturale

Întreprinderea de produse cosmetice
„FARMEC" Cluj-Napoca
str. Henri Barbusse nr. 16
Telefon : 25872 ; Telex : 31310

farmec

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE,
COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI
București, Bd. Ion Șulea, 246

Gold medal at the International competition for cosmetic products—Bratislava'74

„STELA" — Enterprise for Soaps. 54, Sos. Colentina; Telephone: 35.03.66; Telex: 11711 issb r, Bucharest — RO

INDUSTRIAL CENTRAL FOR DRUGS, COSMETICS, PAINTS AND VARNISHES

Bucharest, 246, Ion Şulea Bd.

= 1996

BIBLIOTECA

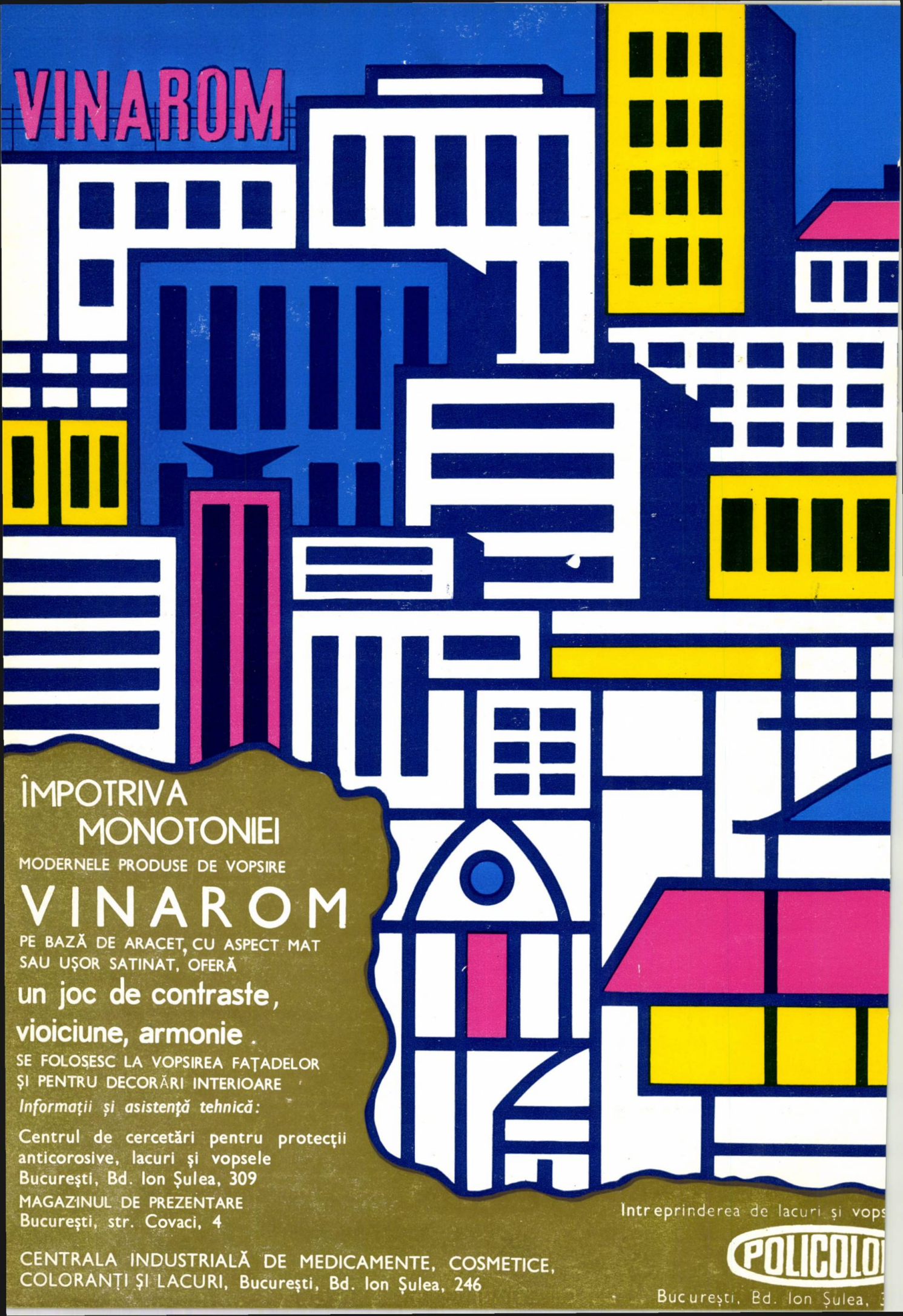
revista de chimie

R

* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

septembrie 1975 * 9 * vol. 26, * pag. 717 - 804

* INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETARI CHIMICE * BUCURESTI - ROMANIA *


VINAROM
ÎMPOTRIVA MONOTONIEI
MODERNELE PRODUSE DE VOPSIRE
VINAROM
PE BAZĂ DE ARACET, CU ASPECT MAT SAU UȘOR SATINAT, OFERĂ
un joc de contraste, vioiciune, armonie.
SE FOLOSESC LA VOPSIREA FAȚADELOR ȘI PENTRU DECORĂRI INTERIOARE
Informații și asistență tehnică:
Centrul de cercetări pentru protecții anticorosive, lacuri și vopsele
București, Bd. Ion Șulea, 309
MAGAZINUL DE PREZENTARE
București, str. Covaci, 4
CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI, București, Bd. Ion Șulea, 246
Intreprinderea de lacuri și vops
POLICOLO
București, Bd. Ion Șulea,

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÖNYVTÁRA

revista de chimie

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

septembrie 1975 * 9 * vol. 26 * pag. 717 - 804

* * *

Vizita de lucru a tovărăşului NICOLAE CEAUŞESCU la Combinatul de îngrăşăminte chimice „Azomureş" 717

EM. ANGELESCU, M. CIUFAN şi M. MARIN
Oxiacetilarea catalitică a etilenei 719

FL. URSEANU, C. TĂRĂBĂŞANU-MIHĂILĂ, L. FLORU şi V. ZDRENŢU
Noi coloranţi de dispersie cu structură antrachinon-acridonică şi tiopirimidonantronacridonică 725

I. MOLDOVAN, A. WOHL şi C. VIŞA
Problema rutilului sintetic. I 728

T. GOLGOŢIU, I. ROŞCA, V. ROTARU, M. APOSTOLESCU şi E. ŞTEFANCU
Studiul echilibrelor stabilite între ionii de Fe(III), Fe(II) şi ionii de arsenit şi arseniat în soluţii apoase 733

S. PETRESCU, V. PETRESCU, M. LUNCESCU şi D. TĂNASE
Determinarea curentului electric de difuziune în porii cărbunelui activ 737

GH. ANDREESCU, I. ANTONESCU, R. LIPKOVICS şi M. MIHĂILESCU
Date de echilibru lichid–vapori pentru sistemul de hidrocarburi C_4 în prezenţă de acetonitril 740

I. GRIGORIU, C. CALISTRU şi I. BALASANIAN
Modelarea procesului de prăjire a piritelor în strat fluidizat. II. Folosirea datelor cinetice obţinute în „strat fix monogranular" la modelarea procesului în strat fluidizat 744

I. CURIEVICI şi V. NAGACEVSCHI
Folosirea calculatorului analogic în studiul unei coloane de distilare după metodea grafică McCabe–Thiele 747

V.V. JINESCU
Durata regimului tranzitoriu al utilajului chimic 751

O. RADOVICI, E. LUDOŞAN, E. ROMAN şi M. STRETCU
Inhibitori de coroziune netoxici pentru sistemele de răcire cu apă 756

GR. POPA şi V. DUMITRESCU
Reacţia molibdenului cu derivaţi polifenolici în prezenţa hidroxilaminei 761

G. E. BAIULESCU şi V. NISTREANU
Studiul spectrofotometric al reacţiei Be(II) cu doi derivaţi bis-azoici 764

I. PANOVICI şi C. MANOLIU
Dozarea anhidridei maleice, a anhidridei hexaclorendometilentetrahidroftalice, a hexaclorciclopentadienei şi a monoclorbenzenului în amestec, prin spectrofotometrie de absorbţie în I.R. 768

A. ŞERBĂNESCU
Studiul spectrofotometric al compusului format între Tl(III) şi Albastru de Brilliantcrezil 771

E. BALTĂ, P. BALTĂ şi V. PLEŞU
Dozarea unor amine heterociclice aromatice prin metoda termometrică 776

C. SCODIGOR şi F. CURSARU
Determinarea acidului hipocloros în prezenţa Cl_2, Cl^-, H^+ 780

V. PANY şi L. FODOR
Studiul influenţei clorurilor asupra descompunerii azotatului de amoniu prin analiza termică 783

D. TĂNĂSESCU
Consideraţii privind estimarea eficienţei de prelucrare a materiilor prime chimice pe baza studiului pieţei mondiale de produse chimice, cu ajutorul criteriilor energetic şi investiţii 787

Cronică 755
Noutăţi pe meridiane 792
Din ţările socialiste 797
Documentare 799
Recenzii 782
Brevete 767, 775

COPERTA: Vedere parţială a Combinatului de îngrăşăminte chimice „Azomureş"—Tg. Mureş

CONTENTS

* * *

The Working Visit Paid by Comrade NICOLAE CEUŞESCU to the „Azomureş" Combine for Chemical Fertilizers 717

EM. ANGELESCU, M. CIUFAN, M. MARIN

The Catalytical Oxiacetylation of Ethylene 719

F. URSEANU, C. TĂRĂBĂŞANU-MIHĂILĂ, L. FLORU, V. ZDRENŢU

New Dispresion Dyes with Anthraquinonacridonic and Thiopyrimidonanthronacridonic Structure 725

I. MOLDOVAN, A. WOHL, C. VIŞA

The Synthetic Rutil. I 728

T. GOLGOŢIU, I. ROŞCA, V. ROTARU, M. APOSTOLESCU, E. ŞTEFANCU

A Study on the Equilibria Established between the Fe(III), Fe(II) and the Arsenite and Arseniate Ions in Aqueous Solutions 733

S. PETRESCU, V. PETRESCU, M. LUNCESCU, D. TĂNASE

Determination of the Diffusion Current in Charcoal Pores 737

GH. ANDREESCU, I. ANTONESCU, R. LIPKOVICS, M. MIHĂILESCU

Some Liquid-Vapour Equilibrium Data for the C_4 Hydrocarbon System in the Presence of Acetonitrile 740

I. GRIGORIU, C. CALISTRU, I. BALASANIAN

The Modelling of Pyrite Roasting Process in Fluidised Layer. II. The Use of the Kinetic Data Obtained in "Fixed Monogranular Layer" for Modelling the Fluidised-Layer Process 744

I. CURIEVICI, V. NAGACEVSCHI

The Use of an Analogical Computer for Studying a Distillation Column by the Graphical McCabe-Thiele Method 747

V. V. JINESCU

Concerning the Duration of the Transitory Regime of the Chemical Equipment 751

O. RADOVICI, E. LUDOŞAN, E. ROMAN, M. STRETCU

Nonpolluting Corrosion Inhibitors for Cooling Water Systems 756

GR. POPA, V. DUMITRESCU

Molybdenum Reaction with Polyphenolic Derivates in the Presence of Hydroxylamine 761

C. E. BAIULESCU, V. NISTREANU

A Spectrophotometric Study of the Be(II) Reaction with Two Bisazoic Derivates 764

I. PANOVICI, C. MANOLIU

The Determination of Maleic Anhydride, Hexachlorendomethylenetetrahydrophtalic Anhydride, Hexachlorecyclopentadiene and Monochlorebenzene in Mixture by I.R. Absorption Spectrophotometry 768

A. ŞERBĂNESCU

The Spectrophotometric Study of the Compound Tl (III) with Brilliant Cresol Blue 771

E. BALTĂ, P. BALTĂ, V. PLEŞU

Determination of Some Aromatic Heterocyclical Amines by the Thermometric Method 776

C. SCODIGOR, F. CURSARU

The Analysis of Hypochlorous Acid in the Presence of Cl_2, Cl^-, H^+ 780

V. PANY, L. FODOR

Influence of the Chloride on the Decomposition of the Ammonium Nitrate by Means of the Thermic Analysis 783

D. TĂNĂSESCU

Cosiderations Regarding the Estimation of the Chemical Feedstock Processing Efficiency on the basis of the World Chemical Products Market and of Energy and Investment Criteria 787

Those interested in getting in touch with the authors are invited to addreses to:

Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010

СОДЕРЖАНИЕ

* * *

Рабочий визит тов. НИКОЛАЯ ЧАУШЕСКУ на комбинате химических угобрений Азомуреш. 717

ЭМ. АНДЖЕЛЕСКУ, М. ЧУФАН, М. МАРИН

Каталитическое оксиацетилирование этена 719

Ф. УРСЯНУ, К. ТЭРЭБЭШАНУ-МИХАИЛЭ, Л. ФЛОРУ, В. ЗДРЕНЦУ

Новые дисперсные красители с антрахиноакридоновым и тиопиримидин-антронакридоновым строением 725

И. МОЛДОВАН, А. ВОЛЬ, К. ВИША

Вопрос получения синтетическхого рутила. I 728

Т. ГОЛГОЦИУ, И. РОШКА, В. РОТАРУ, М. АПОСТОЛЕСКУ Е. ШТЕФАНКУ

Изучение равновесия между ионами Fe (III), Fe (II), арсенит- и арсенат-ионами в водных растворах 733

С. ПЕТРЕСКУ, В. ПЕТРЕСКУ, М. ЛУНЧЕСКУ, Д. ТЭНАСЕ

Определение диффузионного электротока в порах активного угля 737

Г. АНДРЕЕСКУ, И. АНТОНЕСКУ, Р. ЛИПКОВИЧ М. МИХЭЙЛЕСКУ

Некоторые данные паро-жидкостного равновесия систем углеводородов C_4 в присутствии ацетонитрила 740

И. ГРИГОРИУ, К. КАЛИСТРУ И. БАЛАСАНИЯН

Моделирование процесса обжига пиритов во взвешенном слое. II. Применение кинетических данных, полученных в « монозернистом » неподвижном слое в моделировании процессов в кипеящем слое 744

И. КУРЬЕВИЧ, В. НАГАЧЕВСКИ

Изучение дистилляционных колонн при помощи аналогичных расчетных установок, применяя графический метод Мк Кабе-Тиле 747

В. В. ЖИНЕСКУ

О длительности переходного режима в химическом оборудовании 751

О. РАДОВИЧ, Е. ЛУДОШАН, Е. РОМАН М. СТРЕТКУ

Неядовитые ингибиторы иоллрозии для систем с водяным охлаждением 756

ГР. ПОПА, В. ДУМИТРЕСКУ

Реакции молибдена с полифенильными производными в присутствии гидроксиламина 761

Г. Е. БАЮЛЕСКУ, В. НИСТОРЯНУ

Спектрофотометрическое изучение реакции Be (II) с двумя бис-азойными производными 764

И. ПАНОВИЧ, К. МАНОЛИУ

Определение малеинового ангидрида, гексахлорендометилем тетрагидрофталевого ангидрида, гексахлор-циклопентадиена и монохлорбензоля в смеси, путем ИКабсорбционной спектрофотометрии 768

Д. ШЕРБЭНЕСКУ

Спектрофотометрическоо изучение соединения Tl (III) с брильянткрезиловой синью 771

Е. БАЛТЭ, П. БАЛТЭ, В. ПЛЕШУ

Определение некоторых ароматических гетероцикли ческих аминов при помощи термометрии 776

К. СКОДИГОР, Ф. КУРСАРУ

Определение хлорноватистой кислоты в присутствии CI , CI -, H 780

В. ПАНИ, Л. ФОДОР

Изучение влияния хлоридов на разложение азотата аммония ири иомщи термоанализа 783

Д. ТЭНЭСЕСКУ

Сображения в связи с оценкой эффективности переработко химического сырья на основе изучения мирового рынка химических продуктов при помощи критерии энергетики и капиталовложении 787

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:

Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Bucureşti, C. P. 2010

INHALT

***

Arbeitsbesuch des Genossen NICOLAE CEAUŞESCU im Kunstdüngemittel-Kombinat „Azomureş“ 717

EM. ANGELESCU, M. CIUFAN, M. MARIN

Katalytische Oxiazetylierung des Äthylens 719

F. URSEANU, C. TĂRĂBĂŞANU-MIHĂILĂ, L. FLORU, V. ZDRENŢU

Neue Dispersionsfarbstoffe mit anthrakinonakrydonischer und thiopyridinonanthrakinonischer Struktur 725

I. MOLDOVAN, A. WOHL, C. VIŞA

Probleme des synthetischen Rutils. I 728

T. GOLGOŢIU, I. ROŞCA, V. ROTARU, M. APOSTOLESCU, E. ŞTEFANCU

Untersuchung der zwischen den Fe(III), Fe(II) und den Arsenit- und Arsenationen in wässrigen Lösungen bestimmten Gleichgewichte 733

S. PETRESCU, V. PETRESCU, M. LUNCESCU, D. TĂNASE

Bestimmung der Diffusionströmung in den Poren der Aktivkohle 737

GH. ANDREESCU, I. ANTONESCU, R. LIPKOVICS, M. MIHĂILESCU

Daten über das Flüssig-Dampf-Gleichgewicht für das Kohlenwasserstoffsystem C_4 in Gegenwart von Azetonitryl 740

I. GRIGORIU, C. CALISTRU, I. BALASANIAN

Modellierung des Rostprozesses der Pyrite in Wirbelschicht. II. Verwendung kinetischer Daten von „fixer Monogranulärschicht“ bei der Modellierung des Prozesses in Wirbelschicht 744

I. CURIEVICI, V. NAGACEVSCHI

Verwendung des Analogrechners zur Untersuchung einer Destillationskollone nach den McCabe-Thiele graphischen Verfahren 747

V. V. JINESCU

Über die Dauer des Übergangsbetriebs chemischer Ausrüstung 751

O. RADOVICI, E. LUDOŞAN, E. ROMAN, M. STRETCU

Ungiftige Korrosionsinhibitoren für die Kühlsysteme mit Wasser 756

GR. POPA, V. DUMITRESCU

Moliybdänreaktion mit Polyphenolderivaten in Gegenwart von Hydroxylamin 761

G. E. BAIULESCU, V. NISTREANU

Spektrophotometrische Untersuchung der Be(II) Reaktion mit zwei bisazoischen Derivaten 764

I. PANOVICI, C. MANOLIU

Nachweis maleischen Anhydrids, des hexachlorendomethylentetrahydrophthalischen Anhydrids und des Monochlorbenzols im Gemisch durch Absorbtionsspektrophotometrie in IR 768

A. ŞERBĂNESCU

Spektrophotometrische Untersuchung der Tl (III)-Verbindung mit Brilliant-Blau Krezol 771

E. BALTĂ, P. BALTĂ, V. PLEŞU

Nachweis aromatischer heterozyklischer Amine durch thermometrisches Verfahren 776

C. SCODIGOR, F. CURSARU

Bestimmung der Hypochlorsäure in Gegenwart von Cl_2, Cl^-, H^+. 780

V. PANY, L. FODOR

Untersuchung des Einflusses der Chloride auf die Zersetzung des Ammoniumnitrats mittels thermischer Analyse. 783

D. TĂNĂSESCU

Betrachtungen über die Effizienzbewertung der Verarbeitung chemischer Rohstoffe aufgrund der Marktforschung der chemischen Erzeugnisse und der Kriterien der Energetik und Investitionen 787

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Bucureşti, C.P. 2010

SOMMAIRE

***

La visite de travail effectuée par le Camarade NICOLAE CEAUŞESCU au Combinat pour engrais chimiques « Azomureş » 717

EM. ANGELESCU, M. CIUFAN, M. MARIN

L'oxyacétylation catalytique de l'éthylène 719

F. URSEANU, C. TĂRĂBĂŞANU-MIHĂILĂ, L. FLORU, V. ZDRENŢU

Nouveaux colorants de dispersion à structure anthraquinonacridonique et thiopyrimidonanthronacrydonique 725

I. MOLDOVAN, A. WOHL, C. VIŞA

Le problème du rutile synthètique. I 728

T. GOLGOŢIU, I. ROŞCA, V. ROTARU, M. APOSTOLESCU, E. ŞTEFANCU

Etude des équilibres établis entre les ions du Fe(III), du Fe(II) et des ions arsénite et arséniate en solutions aqueuses 733

S. PETRESCU, V. PETRESCU, M. LUNCESCU, D. TĂNASE

La détermination du courant de diffusion dans les pores du charbon actif 737

GH. ANDREESCU, I. ANTONESCU, R. LIPKOVICS, M. MIHĂILESCU

Données concernant l'équilibre liquide-vapeurs pour le système d'hydrocarbures C_4 en présence d'acétonitrile 740

I. GRIGORIU, C. CALISTRU, I. BALASANIAN

Le modelage du processus de grillage des pyrites en couche fluidisée. II. Utilisation des données cinétiques obtenues en « couche fixe monogranulaire » au modelage du processus en couche fluidisée 744

I. CURIEVICI, V. NAGACEVSCHI

Utilisation du calculateur analytique pour étudier une colonne de distillation d'après la méthode Mc Cabe — Thiele 747

V. V. JINESCU

Au sujet de la durée du régime transitoire de l'outillage chimique 751

O. RADOVICI, E. LUDOŞAN, E. ROMAN, M. STRETCU

Inhibiteurs de corrosion non-toxiques pour les systèmes de refroidissement à eau 756

GR. POPA, V. DUMITRESCU

La réaction du molybdène avec des dérivés polyphénoliques en présence de l'hydroxylamine 761

G. E. BAIULESCU, V. NISTREANU

Etude spectrophotométrique de la réaction du Be(II) avec deux dérivés bisazoïques 764

I. PANOVICI, C. MANOLIU

Le dosage de l'anhydride maléique, de l'anhydride hexachlorendométhylènetétrahydrophtalique, de l'hexachlorecyclopentadiène et du monochlorebenzène en mélange par spectrophotométrie d'absorbtion en I.R. 768

A. ŞERBĂNESCU

Etude spectrophotométrique du composé Tl (III) avec du bleu de brillant crésol 771

E. BALTĂ, P. BALTĂ, V. PLEŞU

Le dosage de certaines amines hétérocycliques aromatiques par la méthode thermométrique 776

C. SCODIGOR, F. CURSARU

Détermination de l'acide hypochloreux en présence du Cl_2, du Cl^- et du H^+ 780

V. PANY, L. FODOR

L'influence des chlorures sur la décomposition de l'azotate d'ammonium par l'analyse thermique 783

D. TĂNĂSESCU

Considérations concernant la prognose de l'efficience de la transformation des matiéres premiéres chimique tenant compte du marché mondial des produits chimiques, des critères énergétique et des investissements 787

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Bucureşti, C.P. 2010

Tovarășa Elena Ceaușescu s-a întîlnit cu doamna Margaret Thatcher, liderul Partidului Conservator din Marea Britanie

În ziua de 2 septembrie 1975, academician doctor inginer Elena Ceaușescu, directorul general al Institutului central de cercetări chimice, a primit pe Margaret Thatcher, liderul Partidului Conservator din Marea Britanie, care a făcut o vizită în țara noastră, la invitația Consiliului Național al Frontului Unității Socialiste.

În timpul vizitei la Institutul central de cercetări chimice din București, oaspetele s-a interesat în mod deosebit de lucrările de cercetare științifică și de dezvoltare tehnologică, deoarece a făcut studii și a desfășurat activitate de cercetare în domeniul chimiei. În acest cadru, i-au fost prezentate forma organizatorică a institutului, tematica de cercetare și modul de aplicare a rezultatelor cercetării în industrie. S-a discutat, de asemenea, despre importanța colaborării dintre oamenii de știință români și britanici.

În continuare au fost vizitate diferite laboratoare de cercetări ale institutului, precum și expoziția de produse chimice, care cuprinde și unele machete de instalații industriale realizate pe baza cercetărilor întreprinse în acest institut.

Întrevederea s-a desfășurat într-o atmosferă cordială.

Referindu-se la această întîlnire, doamna Margaret Thatcher a declarat: „Am fost încîntată de posibilitatea de a vizita Institutul central de cercetări chimice, din București. Am avut, astfel, ocazia să iau contact cu activitatea bogată pe care o desfășoară acad. dr. ing. Elena Ceaușescu, directorul general al institutului, sub conducerea sa directă efectuîndu-se aici cercetări legate de realizarea unor produse importante. Am reținut că există o adîncă preocupare pentru buna lor utilizare, acum și în viitor, o preocupare strîns conectată la dezvoltarea industrială a României. Fără nici o îndoială, se desfășoară o muncă extraordinară, pentru ca — prin noi industrii — să se asigure cu forțe proprii ceea ce, înainte, țara dumneavoastră era obligată să importe, în diferite domenii — mă refer, de pildă, la produse chimice, materiale plastice, fibre artificiale, medicamente etc. Am văzut foarte frumoasele rezultate obținute în acest sens la institut, luînd în același timp cunoștință de lucrările în curs de realizare. Și m-a impresionat, ca principală orientare, armonizarea activității științifice cu interesele economiei, ale producției" . . .

* * *

Tovarășa Elena Ceaușescu a primit pe președinta Consiliului Universității feminine din Manila

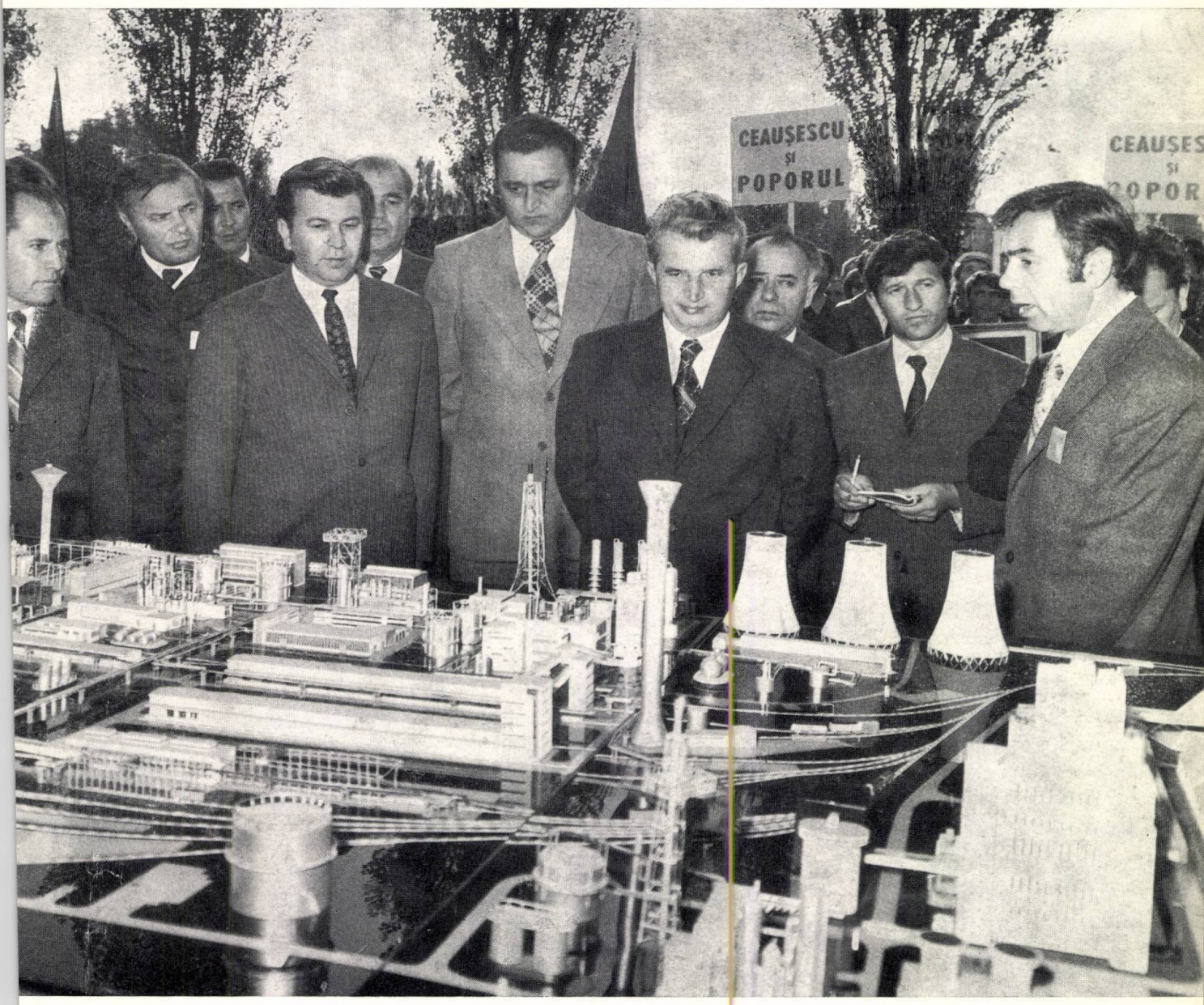
Academician doctor inginer Elena Ceaușescu, director general al Institutului central de cercetări chimice, a primit în ziua de 5 sept. a.c., la sediul institutului, pe prof. dr. Helena Benitez, președinta Consiliului Universității feminine din Manila, universitate care a conferit, în aprilie anul acesta, tovarășei Elena Ceaușescu titlul de doctor honoris causa.

La întrevedere au participat Leticia Ramos Shahani, ambasadorul Republicii Filipine la București și prof. dr. Luz Oliveros-Belardo, vicepreședinte pentru cooperare în domeniul cercetării al Consiliului Universității feminine din Manila.

Președinta Consiliului universității filipineze a exprimat bucuria de a vizita România, de a cunoaște din realizările obținute de țara noastră în domeniul științei, cercetării, învățămîntului superior, precum și alte realizări sociale și economice.

Tovarășa Elena Ceaușescu a exprimat satisfacția de a putea să prezinte oaspetelui aspecte din activitatea Institutului central de cercetări chimice, forma de organizare a institutului, îmbinarea muncii de cercetare cu producția în vederea dezvoltării economice și sociale a țării. A fost exprimată totodată dorința de colaborare între instituțiile de învățămînt superior, institutele de cercetare din cele două țări, precum și dintre oamenii de știință români și filipinezi.

Întrevederea s-a desfășurat într-o atmosferă cordială.



VIZITA DE LUCRU A TOVARĂȘULUI NICOLAE CEAUȘESCU LA COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE „AZOMUREȘ"

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, a făcut, la 29 septembrie a.c., o vizită de lucru la Tîrgu-Mureș unde s-a întîlnit cu oamenii muncii din acest important centru economic și cultural al țării pentru a examina împreună cu ei, la fața locului, felul cum se înfăptuiesc sarcinile trasate de cel de-al XI-lea Congres al partidului, pregătirile pentru cincinalul viitor.

Primul obiectiv al vizitei de lucru a fost Combinatul de îngrășăminte chimice « Azomureș, », cea mai mare unitate industrială a județului.

Directorul general al combinatului, a raportat secretarului general al partidului că de la vizita precedentă — în octombrie 1973 — combinatul s-a îmbogățit cu o nouă unitate de îngrășăminte azotoase, o fabrică de amoniac de mare randament și tehnicitate, care lucrează la parametrii planificați, iar în prezent se află în probe tehnologice o instalație de îngrășăminte complexe, prima de acest gen din țară. S-a relevat cu satisfacție faptul că indicațiile date de tovarășul Nicolae Ceaușescu pentru valorificarea într-un grad mai înalt a gazului metan, găsirea de noi rezerve pentru creșterea productivității muncii, reducerea în continuare a consumului de energie electrică și combustibil, au fost traduse

în viață. S-au prezentat date semnificative privind sporirea productivității muncii, aplicarea de noi tehnologii, îmbunătățirea calității produselor, realizarea și depășirea sarcinilor de plan. S-a subliniat preocuparea pentru sporirea și diversificarea producției în scopul satisfacerii nevoilor agriculturii.

La instalația de îngrășăminte complexe a fost înfățișată tehnologia modernă folosită aici, pe baza căreia se pot obține atît o valorificare a materiilor prime de peste 99 %, cît și produse de bună calitate și o înaltă eficiență economică. Prin realizarea acestei instalații și a altor trei unități similare aflate în construcție, la alte combinate, chimiștii înfăptuiesc una din sarcinile trasate de cel de-al XI-lea Congres al partidului — diversificarea producției de îngrășăminte complexe.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu a cerut specialiștilor, ministerului de resort să urgenteze programul privind utilizarea în agricultură a îngrășămintelor lichide.

Secretarul general al partidului a recomandat, de asemenea, ca la amplasarea noilor capacități prevăzute a se ridica pe platforma « Azomureș » în viitorul cincinal să se aibă în vedere o concentrare a acestora, o utilizare judicioasă a terenului.

După rodnica vizită de lucru întreprinsă în cîteva unități economice din Municipiul Tîrgu-Mureș, în piața centrală a orașului a avut loc o adunare populară, la care au participat cu însuflețire mii de cetățeni.

Vorbind în numele muncitorilor, tehnicienilor și inginerilor de pe platforma chimică, ing. Dorel Popa, directorul general al combinatului, s-a referit la succesele deosebite obținute în urma indicațiilor date de secretarul general al partidului pentru recuperarea rămînerilor în urmă a lucrărilor de investiții, precum și pentru executarea unor lucrări de cea mai bună calitate. Angajamentul pentru acest an de a da peste plan produse în valoare de 160 milioane lei va fi realizat în întregime.

În aclamațiile și ovațiile puternice ale participanților la adunarea populară a luat cuvîntul tovarășul Nicolae Ceaușescu.

Referitor la platforma chimică din Tîrgu-Mureș, secretarul general al partidului a spus: « *Am vizitat astăzi combinatul chimic, una din marile întreprinderi chimice ale țării. Trebuie să menționez — cred că tovarășii de la combinat nu vor vedea în această apreciere un motiv să se preocupe mai puțin de bunul mers al activității în viitor — că acest combinat se numără printre întreprinderile de îngrășăminte chimice cu bune rezultate, aș putea spune fruntașe; nu știu dacă nu ocupă chiar primul loc în acest domeniu. Doresc să adresez colectivului de oameni ai muncii de la combinat, conducerii acestuia, comuniștilor, calde felicitări și să le urez rezultate tot mai bune în viitor, astfel ca, în continuare, combinatul să se situeze pe un loc de frunte* ».

Cuvîntarea secretarului general al partidului a fost urmărită cu deosebit interes și satisfacție și subliniată în numeroase rînduri de puternice aplauze și aclamații.

* * *

EMILIAN ANGELESCU
MARIANA CIUFAN
MARIA MARIN

Oxiacetilarea catalitică a etilenei

D.C. 542.951.1 :547.313.2

The results are given of investigations concerning the activity of some Pd — Al_2O_3 metallic catalysts in the vinyl acetate obtention process by the catalytic oxiacetylation of ethylene. The dependence of the catalytic activity on the contact time, palladium concentration in the catalysts, temperature and partial pressure of ethylene and oxigen has been studied. The bimetallic catalytic systems have also been analysed. Some contributions aiming at establishing the intermediate stages of the process have been made on the basis of correlations between the catalytic activity and the determinations concerning the adsorption way of the reagents.

Realizarea fabricării de monomeri vinilici funcţionali prin procese care înlocuiesc acetilena cu alchene, reprezintă o tendinţă prioritară în industria petrochimică, care a condus la adoptarea unor noi tehnologii cu eficienţă superioară. Elaborarea unor astfel de procese bazate pe etilenă şi propilenă a fost determinată de dezvoltarea pe plan mondial a unor mari capacităţi de piroliză, care asigură producerea unor cantităţi mari de alchene C_2—C_3 de înaltă puritate şi la preţ de cost redus.

Pe această linie, sinteza acetatului de vinil din etilenă a făcut obiectul multor cercetări realizate în ultimul deceniu, ale căror rezultate s-au concretizat în fabricarea industrială a acetatului de vinil prin două categorii de procese, bazate pe reacţia de oxiacetilare catalitică a etilenei, şi anume:

— procedeulî n fază omogenă, studiat de M o i s e e v [1] şi industrializat pentru prima dată de Imperial Chemical Industries Co [2], care se realizează în soluţie cu amestec de etilenă, acid acetic, oxigen şi sistem redox de tipul $PdCl_2$—$CuCl_2$ drept catalizator;

— procedeul în fază eterogenă, elaborat independent de Farbenfabriken Bayer A. G [3], Kurashiki. Rayan Co. şi Celanese, care utilizează acelaşi amestec reactant în prezenţa catalizatorilor solizi pe bază de paladiu depus pe suport (la 120—160°C şi 5—12 atm). Prima instalaţie industrială bazată pe acest procedeu în fază de vapori a intrat în funcţiune în anul 1968.

Procedeul în fază eterogenă prezintă avantaje certe faţă de procedeul în soluţie, şi anume: grad redus de coroziune, necesită instalaţii de gabarit mai redus, investiţii mai mici pentru instalaţii şi utilaje, exploatarea comodă a reactoarelor cu catalizator solid în pat fix, eficienţă economică sporită.

În afara unui mare număr de brevete care propun compoziţii diferite de catalizatori metalici [4—7], literatura indică numai cîteva studii referitoare la cinetica şi mecanismul procesului de oxiacetilare catalitică eterogenă a etilenei [8—11]. Concluziile acestor lucrări sînt, în general, contradictorii; se propune fie un mecanism total disociativ de tip Langmuir-Hinshelwood [8], fie un mecanism de tip Langmuir-Rideal, disociativ în raport numai cu acidul acetic [9].

In această lucrare autorii şi-au propus să studieze activitatea unor catalizatori metalici mono- sau bicomponenţi pe bază de Pd-Al_2O_3 folosiţi la sinteza directă a acetatului de vinil din etilenă. S-a urmărit variaţia activităţii catalitice în funcţie de modificarea unor parametri operaţionali, ca: timp de contact, temperatură, presiune parţială de oxigen, acid acetic şi etilenă, concentraţie în paladiu. Au fost, de asemenea, efectuate investigaţii referitoare la modul de adsorbţie a oxigenului şi a acidului acetic pe catalizatorii studiaţi.

Corelarea rezultatelor experimentale a permis efectuarea unor evaluări cinetice în primă aproximaţie şi a constituit baza pentru fundamentarea unor contribuţii la precizarea etapelor intermediare ale mecanismului de reacţie.

Metode experimentale

Alumina-suport folosită la prepararea catalizatorilor a fost preparată din azotat de aluminiu prin metoda mecanotopochimică [12]. În calitate de suport s-au mai folosit silicagel şi alumosilice (12% Al_2O_3). Toţi suporţii au fost calcinaţi la 900°C.

Catalizatorii de paladiu au fost obţinuţi prin îmbibarea suportului cu soluţie de acetat sau de clorură de paladiu. Prin îmbibarea aluminei cu amestec de soluţie de $PdCl_2$ şi o sare solubilă de Cu, Ag, Au,Ni, Pt s-au obţinut catalizatori bicomponenţi. Catalizatorul metal-suport rezultă prin reducerea maselor obţinute prin îmbibare cu soluţie de hidrat de hidrazină alcalinizată cu KOH, spălare şi uscare finală.

Toţi catalizatorii testaţi au fost activaţi prin îmbibare cu 3% gr. acetat de potasiu.

Activitatea catalizatorilor a fost determinată într-o instalaţie de laborator, în regim dinamic şi la presiune

atmosferică. Amestecul de reacție format din acid acetic glacial, etilenă și aer, dozat în prealabil, a fost trecut printr-un vaporizator-preîncălzitor înainte de a pătrunde în reactorul cu pat fix de catalizator. Produsele de reacție au fost dozate cromatografic folosindu-se o coloană cu fază staționară Apiezon L pe suport de cromosorb P.

Natura speciilor adsorbite de oxigen s-a determinat folosind spectroscopia de REP [13]. Adsorbția acidului acetic și adsorbția sa în prezență de oxigen sau etilenă s-a studiat prin metoda cromatografiei de impuls.

Rezultate experimentale și interpretarea lor

Într-o primă serie de reacții s-a urmărit să se stabilească natura optimă a suportului catalitic pentru catalizatorii monocomponenți cu o concentrație de 2% gr. de paladiu și activați cu acetat de potasiu. Catalizatorii au fost preparați pornind de la $PdCl_2$. Rezultatele experiențelor privind sinteza acetatului de vinil din etilenă în prezența unor catalizatori de paladiu depus pe suporți diferiți sînt redate în tabelul 1.

Tabelul 1

TEMPERATURĂ 140°C.
COMPOZIȚIA MOLARĂ C_2H_4: CH_3COOH: O_2 = 80:10:10.
W/F = 45 g. CATALIZATOR/MOLI AMESTEC REACTANT. h

Nr. crt.	Catalizator (conc. în Pd 2%)	Conversia acid acetic per pass, %	Selectivitate, %	g acetat de vinil / l cat. h
1	$Pd\text{-}Al_2O_3$	14,8	69,0	12,9
2	$Pd\text{-}SiO_2$	14,0	41,1	8,6
3	$Pd\text{-}SiO_2\text{-}Al_2O_2$	24,0	21,7	6,9

Folosirea aluminei ca suport catalitic asigură obținerea unor valori maxime în ceea ce privește activitatea și selectivitatea. Creșterea aciditații suportului, asociată unor selectivități reduse, poate fi atribuită măririi frecvenței unor reacții succesiv-paralele de oxidare avansată. Activitatea diferențiată

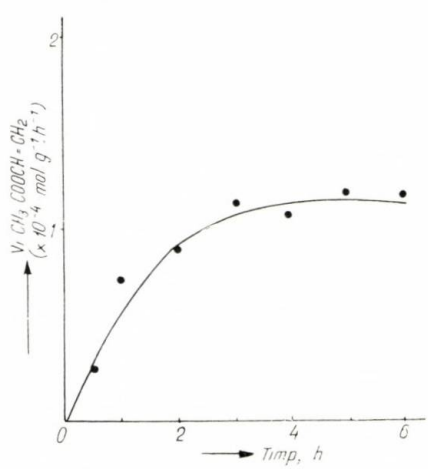


Fig. 1. Variația vitezei de formare a acetatului de vinil în timp (catalizator $Pd\text{-}Al_2O_3$ cu 1% Pd; temperatura 140°C; C_2H_4 : CH_3COOH : O_2 = 60 : 30 : 10).

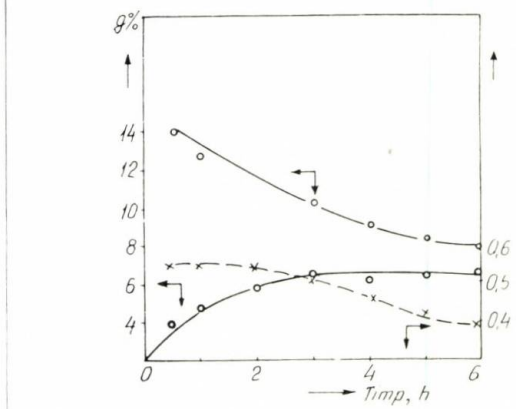


Fig. 2. Variația dispersiei cromatografice a produșilor de reacție în timp (● — $CH_3COOCH=CH_2$; o— H_2O; × — CH_3CHO).

a catalizatorilor se poate datora și texturii diferite a suporților și, implicit, contribuției pe care efectele difuzionale și gradele diferite de dispersie ale paladiului le pot avea asupra vitezei reacției de formare a acetatului de vinil.

Într-o primă serie de reacții au fost studiați catalizatorii cu concentrația de 1% paladiu pe suport de Al_2O_3, preparați din acetat de paladiu.

Activitatea staționară a catalizatorilor a fost determinată pentru o compoziție molară a amestecului reactant C_2H_4: CH_3COOH: O_2 = 60: 30: 10, un timp de contact $W/F = 70 g.mol^{-1}.h^{-1}$ (W = g catalizator, F = moli amestec reactant.h^{-1}) în reacții efectuate la 140°C. Rezultatele înscrise în figura 1 indică atingerea unei valori constante a vitezei de formare a acetatului de vinil, Vi (moli/g catalizator/h) după 2—3 ore de reacție.

Din analiza dispersiei cromatografice a produșilor de reacție, redată în figura 2, se constată o scădere a conținutului procentual de apă și de acetaldehidă în catalizat, pe măsură ce catalizatorul intră în regim staționar. Produsul global de reacție conține acetat de vinil, acetaldehidă, apă și acid acetic netransformat.

În reacțiile ulterioare, determinarea activității catalitice s-a efectuat după o perioadă de 150 min de funcționare a catalizatorului în regim de reacție.

Variația activității catalitice cu timpul de contact s-a studiat pe domeniul W/F cuprins între 45 și 90 g $mol^{-1} \cdot h^{-1}$ a amestecului de reacție (fig. 3). Randamentele în acetat de vinil cresc fără să atingă un maxim pe întregul domeniu investigat. Determinările ulterioare au fost efectuate la un timp de contact $W/F = 45$ g $mol^{-1} \cdot h^{-1}$, respectiv în cazul unor conversii reduse.

Mărirea concentrației de paladiu în catalizator are un efect favorabil în domeniul concentrațiilor de pînă la 2% (fig. 4). Deși activitatea crește în același sens cu mărirea concentrației de componentă metalică, rata de creștere prezintă valori mai reduse pentru catalizatorii cu un conținut de paladiu mai mare decît 2%.

A fost cercetată și influența concentrației de oxigen a amestecului de reacție asupra vitezei de formare a acetatului de vinil în condiția unui W/F = 45 g

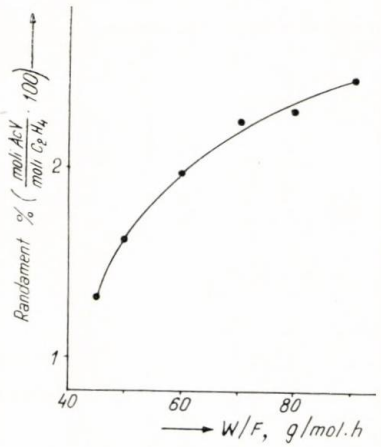


Fig. 3. Variația randamentelor în acetat de vinil în funcție de timpul de contact (catalizator Pd-Al_2O_3 cu 1% Pd, C_2H_4 : CH_3COOH : O_2 = 60 : 30 : 10).

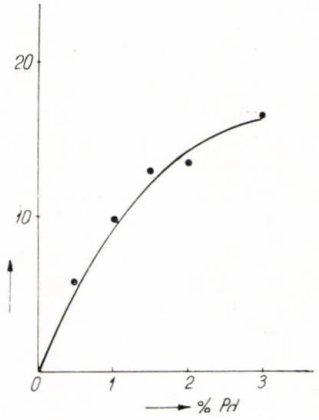


Fig. 4. Variația activității catalitice cu concentrația în Pd a catalizatorului (W/F = 45; temperatura 140°C; C_2H_4 : CH_3COOH : O_2 = 60 : 30 : 10).

$mol^{-1} \cdot h^{-1}$ și a unei temperaturi de reacție constantă de 140°C.

În acord cu alți autori [8—9], putem presupune că activarea acidului acetic se realizează printr-un mecanism disociativ, cu participarea oxigenului adsorbit și cu formarea de acetat de paladiu, astfel:

$$2\,Pd + O_2 \rightleftharpoons 2\,PdO$$

$$Pd + CH_3COOH \rightleftharpoons Pd - CH_3COOH \text{ (ads. fizic)}$$

$$2\,Pd\,CH_3COOH \text{ (ads. fizic)} + PdO \rightarrow Pd(OCOCH_3)_2 + PdH_2O \text{ ads. fizic} + Pd$$

În acest caz este de așteptat ca viteza de formare a acetatului de vinil să scadă odată cu micșorarea raportului molar CH_3COOH/O_2 și să depindă de concentrația în paladiu a catalizatorului, așa cum s-a constatat din datele înscrise în figura 4.

Investigarea influenței concentrației de oxigen în amestecul de reacție s-a făcut pe domeniul de concentrație molară CH_3COOH/O_2 = 2—0,66, inferior raportului molar CH_3COOH/O_2 = 4, exprimat de stoichiometria reacției date.

Din rezultatele înscrise în figura 5 se constată că viteza de formare a acetatului de vinil crește practic liniar în domeniul rapoartelor mici CH_3COOH/O_2 și tinde către o valoare constantă pentru rapoarte mai mari decît unu. În experiențele în care s-au folosit concentrații mari de oxigen selectivitatea scade pe seama formării unor cantități mai mari de acetaldehidă, cît și datorită unor oxidări distructive pînă la CO_2 și apă a produselor de reacție și a reactanților.

Variația compoziției molare C_2H_4 : CH_3COOH : O_2 de la 60 : 30 : 10 la 20 : 30 : 10 în cazul reacțiilor efectuate la W/F = 45 g $mol^{-1} \cdot h^{-1}$ și la 140°C este redată în figura 6. Viteza de formare a acetatului de vinil crește în sensul măririi presiunii parțiale a etilenei și al micșorării presiunii parțiale a acidului acetic în amestecul de reacție. Această dependență funcțională indică pe de o parte necesitatea de a opera în exces de etilenă și pe de altă parte faptul că o concentrație ridicată în acid acetic nu implică neapărat o activare integrală a acestuia. Punctul de intersecție a curbelor este caracteristic raportului molar C_2H_4 : CH_3COOH : O_2 = 30 : 30 : 10.

Variația vitezei de formare a acetatului de vinil în funcție de modificarea presiunii parțiale a etilenei s-a determinat într-o altă serie de reacții conduse la W/F constant și operînd la 140°C, cu presiuni parțiale

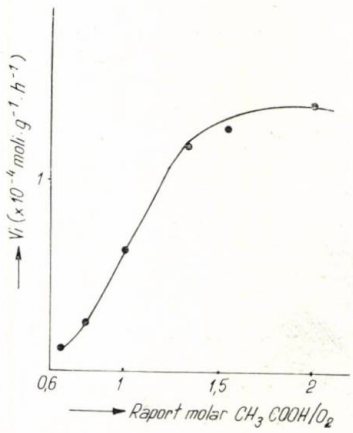


Fig. 5. Variația vitezei de formare a acetatului de vinil în funcție de concentrația oxigenului în amestecul reactant (W/F = 45 g. $mol^{-1} \cdot h^{-1}$; temperatură 140°C, catalizator Pd—Al_2O_3 cu 2% paladiu; C_2H_4 : CH_3COOH : O_2 = 70 : 20 : 10 — 70 : 20 : 30).

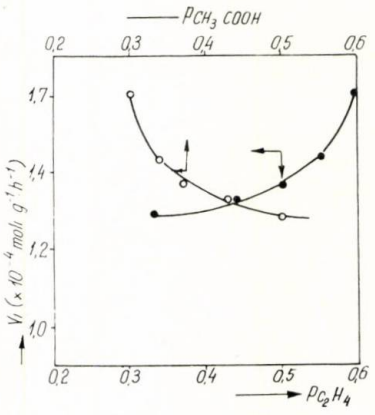


Fig. 6. Influența presiunii parțiale a etilenei și a acidului acetic asupra vitezei de formare a acetatului de vinil (W/F = 45 g.$mol^{-1} \cdot h^{-1}$; temperatura 140°C; C_2H_4 : CH_3COOH : O_2 = 60 : 30 : 10 — 20 : 30 : 10).

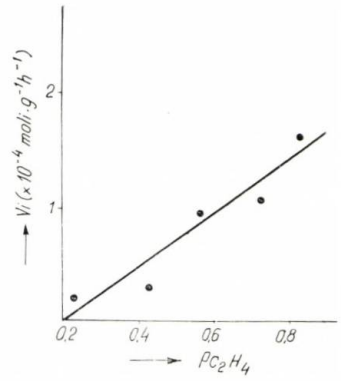


Fig. 7. Variația vitezei de formare a acetatului de vinil în funcție de presiunea parțială a etilenei (W/F = 45 g.mol^{-1}·h^{-1}; temperatura 140°C; catalizator Pd—Al_2O_3 cu 2% Pd; p_{CH_3COOH} = 0,090 atm; p_{O_2} = 0,090 atm.)

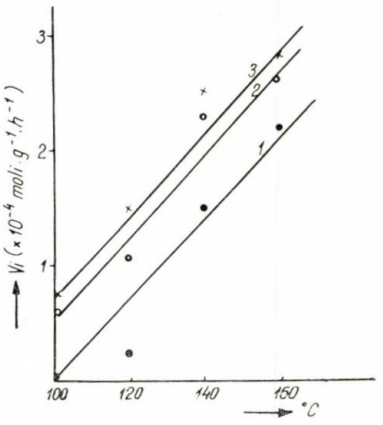


Fig. 8. Variația activității catalitice cu temperatura: *1* — catalizator Pd—Al_2O_3; *2* — catalizator Pd—Au—Al_2O_3; *3* — catalizator Pd—Cu—Al_2O_3.

de acid acetic și de oxigen constante. Variația presiunii parțiale a etilenei s-a realizat prin adăugare de cantități diferite de argon în amestecul de reacție, astfel încît fluxul molar orar să rămînă constant. Se constată că viteza de reacție depinde de presiunea parțială a etilenei (fig. 7), ceea ce indică faptul că etilena fie că reacționează din faza gazoasă, fie în stare slab adsorbită.

Experiențele de activitate efectuate asupra catalizatorilor preparați pornind de la $Pd(OCOCH_3)_2$ și $PdCl_2$ au scos în evidență faptul că anionul are un rol marcant, catalizatorii preparați din $PdCl_2$ prezentînd o activitate mai redusă (tabelul 2). Aceleași rezultate s-au obținut în cazul catalizatorilor activați cu KCl.

Tabelul 2

TEMPERATURA 140°C.
COMPOZIȚIA MOLARĂ C_2H_4: CH_3COOH: O_2 = 80:10:10
W/F = 45 g CATALIZATOR/MOLI AMESTEC REACTANT h

Nr. crt.	Catalizator	Selectivitate, %	g. acetat de vinil / cat. h	Vi ($\times 10^{-4}$ mol·g^{-1}·h^{-1})
1	Pd-Al_2O_3 · 3% CH_3COOK (2% Pd) din $Pd(OCOCH_3)_2$	86,2	13,7	2,4
2	Pd-Al_2O_3 · 3% CH_3COOK (2% Pd) din $PdCl_2$	68,8	12,9	1,5

Într-o altă serie de determinări s-a studiat activitatea unor catalizatori bicomponenți cu un conținut de 2% în metal total (1,5% Pd și 0,5% Me). S-au urmărit, atît, înlocuirea parțială a Pd cu Ni și Pt, cît și îmbunătățirea selectivității catalizatorilor de paladiu prin înlocuirea parțială a Pd cu Cu, Ag, Au. Metalele cu procent de stare „d" zero în seria Pauling, cum sînt Cu și Au, pot modera capacitatea adsorbtivă a Pd în cazul unor sisteme catalitice de tip cuplu bimetalic, ca urmare a saturării parțiale a orbitalelor „d" libere din paladiu cu electroni din orbitalii atomilor de Au sau Cu. Rezultatele acestor determinări sînt redate în tabelul 3.

Tabelul 3

ACTIVITATEA CATALIZATORILOR BIOCOMPONEȚI.
TEMPERATURA 140° C
COMPOZIȚIE MOLARĂ C_2H_4:CH_3COOH: O_2 = 80:10:10
W/F = 45 g CATALIZATOR/MOLI AMESTEC REACTANT. h.

Nr. crt.	Catalizator	Conversie, %	Selectivitate, %	g. acetat de vinil / l cat. h
1	Pd-Al_2O_3	14,8	68,8	12,90
2	Pd-Ni-Al_2O_3	32,0	16,3	6,88
3	Pd-Pt-Al_2O_3	7,1	47,6	4,61
4	Pd-Ag-Al_2O_3	20,5	38,4	10,32
5	Pd-Cu-Al_2O_3	27,0	81,2	20,0
6	Pd-Au-Al_2O_3	31,8	79,0	23,08

Activitate și selectivitate maximă prezintă sistemele Pd-Cu și Pd-Au. Nichelul are un efect neselectiv, la fel ca și Ag. Astfel de metale sînt cunoscute ca avînd o activitate marcantă în procesele de oxidare distructivă a etilenei.

Experiențele efectuate în condiții identice cu catalizatori de Pd, Pd-Cu și Pd-Au în regimuri de temperatură de reacție diferită au condus la rezultatele redate în figura 8.

Aceste rezultate pot fi corelate cu următoarele observații experimentale suplimentare:

1. Cînd s-a trecut peste catalizator de paladiu un amestec de etilenă și acid acetic nu s-a detectat formare de acetat de vinil; pentru formarea acestuia este esențială prezența oxigenului în mediul de reacție.

2. Tratarea catalizatorului de paladiu cu amestec de acid acetic și aer duce la formarea acetatului de paladiu.

3. Dacă se admite peste catalizator de paladiu un amestec de acid acetic și oxigen, timp de 15 min, se oprește apoi admisia celor două componente și se introduce etilenă, în stadiul inițial, în produsul de reacție, apare acetat de vinil (fig. 9). Tratarea inițială a catalizatorului cu etilenă și admiterea ulterioară de amestec de CH_3COOH și O_2 nu duce la formare de acetat de vinil în primele minute de reacție. Este

de presupus că formarea de acetat de vinil se produce pe seama activării acidului acetic şi a formării acetatului de paladiu, care se produc numai după desorbţia etilenei de pe centrii activi.

4. Catalizatorul pretratat cu acid acetic şi oxigen este rapid redus de etilenă, iar prezenţa acetatului de paladiu nu se mai detectează la sfîrşitul reacţiei.

5. Oxigenul se adsoarbe pe catalizatorul de Pd-Al_2O_3 sub formă de O_2^-, la temperaturi scăzute [13, 14]. Peste 50°C, intensitatea semnalului de RPE atribuit speciei O_2^- scade şi, practic, se anulează la temperaturi superioare celei de 100°C. Adsorbţia iniţial asociativă a oxigenului se modifică, probabil, în sensul disociativ, cu apariţia superficială a oxigenului adsorbit atomar.

6. Aceste observaţii experimentale sînt în acord cu determinările de spectroscopie de IR şi raze X efectuate de Nakamura şi Yasui [8], cît şi de Samantos, Boutry şi Montarnal [9].

Pe baza analizei celor două mecanisme de reacţie formulate pînă în prezent în literatură [8, 9] şi a rezultatelor experimentale prezentate în această lucrare, se propune următoarea schemă de mecanism posibil:

$$Pd + O_2 \rightleftharpoons Pd\,O_2\ ads. \rightleftharpoons PdO$$

$$Pd + CH_3COOH \rightleftharpoons Pd\,CH_3COOH\ ads.$$

$$2\,Pd\,CH_3COOH\ ads. + Pd\,O \rightarrow Pd\,(OCOCH_3)_2 + Pd\,H_2O\ ads. + Pd$$

$$Pd\,(OCOCH_3)_2 + CH_3COO^{\ominus} \rightarrow Pd\,(OCOCH_3)_3^{\ominus} \quad (I)$$

$$Pd\,(OCOCH_3)_3^{\ominus} + CH_2 = CH_2 \rightarrow [C_2H_4\,Pd\,(OCOCH_3)_3]^{\ominus} \quad (II)$$

$$[C_2H_4\,Pd\,(OCOCH_3)_3]^{\ominus} \rightarrow CH_3COOCH = CH_2 + CH_3COOH + CH_3COO^{\ominus} + Pd^{\circ}$$

Anionul complex (I) în intereacţie cu K^+ va putea reacţiona cu etilena, formînd un anion complex de tipul sării Zeisse, (II) în urma polarizării şi activării moleculei de etilenă în sfera de acţiune a ionului (I).

Considerînd, spre simplificare, numai trei etape globale ale mecanismului de reacţie şi neluînd în considerare modul de scindare a anionului (II), se poate efectua următoarea analiză cinetică a procesului:

$$1)\ Pd + {}^1/_2O_2 + 2CH_3COOH \xrightarrow{k_1} Pd\,(OCOCH_3)_2 + H_2O$$

$$2)\ Pd\,(OCOCH_3)_2 + CH_3COO^{\ominus} \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} Pd\,(OCOCH_3)_3^{\ominus}$$

$$3)\ Pd\,(OCOCH_3)_3^{\ominus} + \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} — Pd \xrightarrow{k_3} CH_3COOCH = CH_2 + CH_3COOH + CH_3COO^{\ominus} + Pd^{\circ}$$

în care k_1, k_2, k_{-2}, k_3 sînt constante de viteză, iar K_2 este constanta de echilibru a reacţiei (2):

Se fac următoarele presupuneri:

— Etapele elementare ale reacţiei (1) nu se cunosc. Deoarece acidul acetic se adsoarbe puternic chiar pe suport, acesta va rămîne saturat cu CH_3COOH

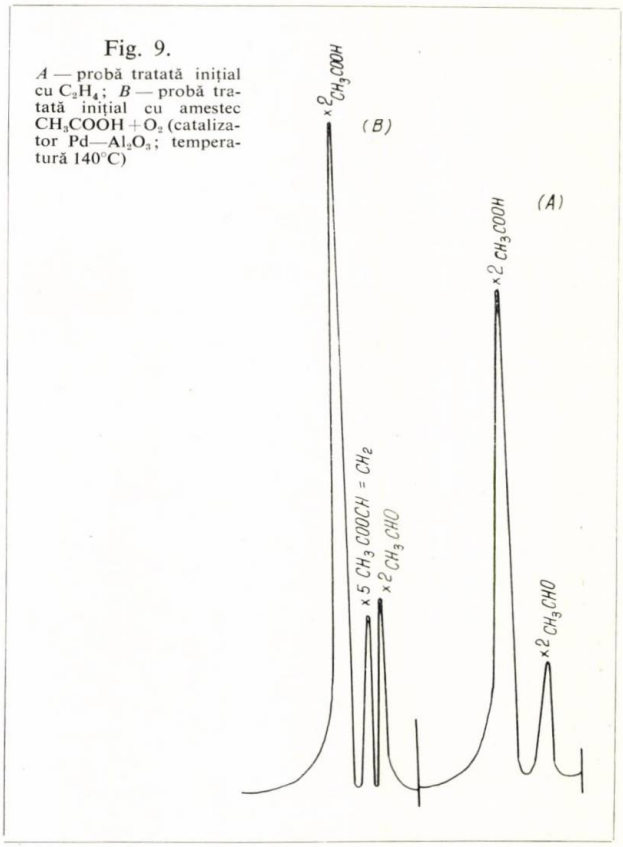


Fig. 9.
A — probă tratată iniţial cu C_2H_4; *B* — probă tratată iniţial cu amestec $CH_3COOH + O_2$ (catalizator Pd—Al_2O_3; temperatură 140°C)

adsorbit fizic şi dacă moleculele chemosorbite provin din stratul de adsorbţie fizică, chemosorbţia nu va varia cu p_{CH_3COOH}.

Deci:

$$r_1 = k_1\,(Pd\ liber)\,(p_{O_2})^n \quad (1)$$

— Reacţia 3 constituie etapa determinantă de viteză:

$$\frac{d\,[AcV]}{dt} = k_3\,[Pd\,(OCOCH_3)_3^{\ominus}] \left[\begin{matrix} CH_2 \\ \| \rightarrow Pd \\ CH_3 \end{matrix}\right] \quad (2)$$

— Reacţia (2) ajunge la echilibru:

$$K_2 = \frac{[Pd\,(OCOCH_3)_3^{\ominus}]}{[Pd\,(OCOCH_3)_2]\,[CH_3COO^{\ominus}]} \quad (3)$$

Balanţa paladiului accesibil va fi:

$$Pd\ accesibil = [Pd\ liber] + [Pd\,(OCOCH_3)_2] + [Pd\,(OCOCH_3)_3^{\ominus}] + [Pd \leftarrow C_2H_4] \quad (4)$$

Principiul stării staţionare aplicat la $Pd(OCOCH_3)_2$ se poate exprima astfel:

$$k_1\,[Pd\ liber]\,p_{O_2}^n + k_{-2}\,[Pd\,(OCOCH_3)_3^{\ominus}]\,[CH_3COO^{\ominus}] = k_2\,[Pd\,(OCOCH_3)_2] \quad (5)$$

Din ecuaţiile (3), (4) şi (5) se deduce:

$$Pd\ accesibil = [Pd\,(OCOCH_3)_3^{\ominus}] \left\{ \left[\frac{k_2}{K_2} - k_{-2}\right] \frac{1}{k_1\,p_{O_2}^n} + \frac{1}{K\,[CH_3COO^{\ominus}]} + 1 + \frac{[Pd \leftarrow C_2H_4]}{[Pd\,(OCOCH_3)_3^{\ominus}]} \right\} \quad (6)$$

Scoțînd din ecuația (6) valoarea lui $[Pd(OCOCH_3)_3^-]$ și introducînd în expresia vitezei reacției (3) se obține:

$$r = k_3 \frac{Pd\ accesibil\ [Pd \leftarrow C_2H_4]}{\left\{\left[\frac{k_2}{K_2} - k_{-2}\right]\frac{1}{k_1 p_{O_2}^n} + \frac{1}{K_2[CH_3COO^\ominus]} + 1 + \frac{Pd \leftarrow C_2H_4}{[Pd\ (OCOCH_3)_3^\ominus]}\right\}} \quad (7)$$

Operînd asupra ecuației precedente se obține:

$$r = \frac{k_3\{[Pd\ \ accesibil] - [Pd \leftarrow C_2H_4]\}\ [Pd \leftarrow C_2H_4]}{\frac{1}{k_1\ p_{O_2}^n}\left[\frac{k_2}{K_2} + k_{-2}\right] + \frac{1}{K_2\ [CH_3COO^\ominus]} + 1} \quad (8)$$

Dacă presiunile parțiale ale componentelor sînt constante, ecuația (8) se reduce la o ecuație de forma:

$$r = \frac{k_3[CH_3COO^\ominus]\{[Pd\ accesibil] - [Pd \leftarrow C_2H_4]\} + [Pd \leftarrow C_2H_4]}{[CH_3COO^\ominus]\ B + 1} \quad (9)$$

în care:

$$B = K_2\left\{\frac{1}{k_1\ p_{O_2}^n}\left(\frac{k_2}{K_2} + k_{-2}\right) + 1\right\}$$

Această expresie redă variația liniară a activității cu conținutul în paladiu al catalizatorului, care se constată experimental din figura 4, pentru concentrații de pînă la 2% în paladiu.

Dacă se menține constant termenul (CH_3COO^-), atunci r va fi influențat direct proporțional de $Pd_{accesibil}$:

$$Pd\ accesibil = Pd\ liber + Pd\ legat$$

$$Pd\ legat = [Pd\ (OCOCH_3)_2] + [Pd\ (OCOCH_3)_3^\ominus] + [Pd\ (C_2H_4)]$$

Termenul $Pd(C_2H_4)$ nu influențează, întrucît o creștere a sa implică o scădere a valorii din paranteză. Dacă se menține constant conținutul de Pd și de activator CH_3COOK, pentru diferite presiuni parțiale de componente, relația (8) devine:

$$r = \frac{k_3\ \{[Pd\ accesibil] - [Pd \leftarrow C_2H_4]\}\ [Pd \leftarrow C_2H_4]\ p_{O_2}^n}{p_{O_2}^n D + C} \quad (10)$$

Viteza de reacție este, deci, proporțională cu concentrația de $Pd_{accesibil}$ și este independentă de presiunea oxigenului pentru anumite limite de concentrație, îndeosebi pentru concentrații ridicate de oxigen în amestecul reactant:

$$D = \left(\frac{1}{K_2\ [CH_3COO^\ominus]} + 1\right) \text{ iar } C = \frac{1}{k_1}\left(\frac{k_2}{K_2} + k_{-2}\right)$$

Aceste evaluări prezintă o concordanță suficient de bună cu rezultatele experimentale, reprezentînd argumente pentru justificarea mecanismului de reacție.

Bibliografie

1. Moiseev, I. I., Vargaftik, M. N. și Syrkin, I. K., Doklad Akad. Nauk. SSSR, **133**, 1960, p. 377
2. * * * Imperial Chemical Industries Ldt. — Patent britanic 969.162, 1964, Patent francez 1580.667, 1967; Patent german 1942388, 1968.
3. * * * Farbenfabriken Bayer A.G. — Patent belgian 627888, 1963 Patent R.S.R. 52617, C.07.c, 1971.
4. * * * National Distillers and Chemical Corporation — New-York, Patent S.U.A. 3373189, 1968.
5. * * * Farbwerke Hoechst — Patent francez 1595890, 1970.
6. * * * Patent englez 1194120, 1970, Ibid. 1110663, 1968.
7. * * * B. P. Chemicals Limited Patent francez 1566124 1969.
8. Nakamura, S. și Yasui, T., J. Catalysis, **17**, 1970, p. 366.
9. Samantos, B., Boutry, P. și Montarnal, R., J. Catalysis, **23**, 1971, p. 19.
10. Schwendtel, W., Chem. Ing. Technik **40**, 16, 1968, p. 785.
11. Krekeber, H. și Kronig, W., World Petrol. Congrs. Proc. 74 h **18**, 1967, p. 87.
12. Nicolescu, I. V. și colab. Brevet R.S.R. 66608, 1971.
13. Turkevich, J. și Angelescu, E m., Abstracts of the Third North American Meeting of the Catalysis Society paper nr. 50 1974.
14. Turkevich, J. și Angelescu, E m., General Report to Princeton University New-Jersey U.S.A., 1972.

FLORIN URSEANU
CORNELIU TĂRĂBĂȘANU-MIHĂILĂ
LUCIAN FLORU
VERONICA ZDRENȚU

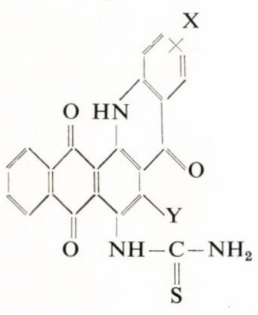
Noi coloranți de dispersie cu structură antrachinonacridonică și tiopirimidonantronacridonică

D.C. 677.842.314

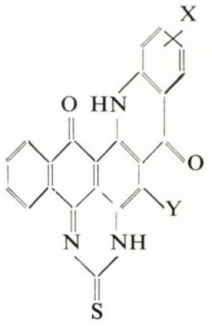
Some new blue and green dispersion dyes with anthraquinonacridonic and thiopyrimidonanthronacridonic structure which can be used to dye synthetic polyesteric fibres are presented. The synthesis methods as well as the spectral and tinctorial analyses of the dyes obtained are describeld.

În condițiile actuale de dezvoltare a producției de fibre sintetice, o importanță deosebită pentru industria de coloranți o prezintă realizarea unei game structurale cît mai variate de produse necesare vopsirilor și, în special, celor de nuanțe închise, albastre și verzi, cu bune calități tinctoriale, cu afinitate pentru materialul textil vopsit și cu rezistențe superioare ale vopsirilor.

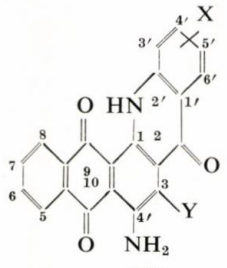
În lucrare sînt descriși noi coloranți tiocarbamoilaminoantrachinonacridonici (I) și tiopirimidonantronacridonici (II) obținuți din diverse aminoantrachinonacridone (III) [1]:



(I)



(II)



(III)

în care X = H, 4′—NO_2, 5′—Br și Y = H, OCH_3, $CONH_2$, prin metode relativ simple, și anume încălzirea la 100°C în nitrobenzen a sulfaților compușilor (III) cu KSCN, urmată de închiderea inelului tiopirimidonic prin tratarea în acid clorsulfonic la 40—45°C a produșilor (I) rezultați, cu formare de produși de ciclizare (II).

Partea experimentală

Sinteza coloranților tiocarbamoilaminoantrachinonacridonici (I)

Ca metodă de lucru s-a folosit un proces asemănător celui descris în literatură [2]: 0,01 moli compus (III) s-au dizolvat în 25 ml nitrobenzen, la 150°C, și s-au adăugat 0,5 ml H_2SO_4 98% și 2 g KSCN. Amestecul s-a încălzit la 100°C timp de 4 ore, apoi s-a răcit la 15—20°C. Produsul (I) format s-a filtrat, s-a spălat cu etanol și apă și s-a uscat la 75—80°C.

Randamentul pentru fiecare din produsele (I) astfel obținute sînt prezentate în tabelul 1.

Se menționează că o cantitate din fiecare produs (I) rămîne dizolvată în nitrobenzen și se poate recu-

Tabelul 1

REZULTATELE SINTEZELOR COLORANȚILOR DE TIP (I) ȘI (II)

Materia primă (Compus III)	Produs I	%	Produs II	%
III-1 X = Y = H	I-1	85	II-1	91
III-2 X = H; Y = OCH_3	I-2	84	II-2	94
III-3 X = 4′ — NO_2; Y = H	I-3	80	II-3	94
III-4 X = 4′ — NO_2; Y = OCH_3	I-4	78	II-4	90
III-5 X = 5′ — Br; Y = H	I-5	80	II-5	98
III-6 X = H; Y = $CONH_2$	I-6	83	II-6	95

pera prin concentrarea prin evaporare sub vid a filtratului, precipitare cu etanol și filtrare.

Sinteza coloranților tiopirimidonantronacridonici (II)

0,01 moli compus (I) s-au dizolvat în 30 ml acid clorsulfonic, iar soluția astfel obținută s-a încălzit la 40—45°C, timp de 15—20 min; amestecul s-a turnat apoi peste 100 g gheață și apă, s-a filtrat precipitatul de produs (II) format, s-a spălat cu apă, pînă ce filtratul a devenit neutru, și s-a uscat la 75—80°C.

Randamentele de transformare a compușilor (I) (II) sînt prezentate în tabelul 1, ținîndu-se cont și de produsul recuperat din nitrobenzen.

Notă: transformarea compușilor (III) în (I) și (I) în (II) se urmărește cu ajutorul cromatografiei pe hîrtie Whatman, în sistem ascendent, folosindu-se drept solvent N,N-dimetilformamida, iar drept eluent amestecul HCOOH : H_2O = 21 : 0,5 sau CH_3COOH : H_2O = 20 : 4 în volume; în toate cazurile, hîrtia cromatografică a fost impregnat cu soluție 10% de 1-bromnaftalină în etanol.

Purificarea produșilor obținuți

Produșii (I) și (II) au fost purificați prin recristalizare repetată din nitrobenzen sau *o*-diclorbenzen, iar controlul purității s-a efectuat cu ajutorul cromatografiei pe hîrtie.

Toți compușii recristalizați se descompun la o temperatură de peste 300°C.

Analiza spectrală

Au fost înregistrate spectre de absorbție în ultraviolet și vizibil ale produșilor (I) și (II) cu ajutorul unui Spectrofotometru UV-viz. Pye Unicam SP 1800.

Determinările s-au efectuat din N,N-dimetilformamidă, calculîndu-se coeficienții de extincție ε_{max}. Maximele de absorbție caracteristice λ_{max} și lg ε_{max} sînt prezentate în tabelul 2.

Analiza tinctorială

Produșii (I) și (II) sintetizați au fost utilizați sub formă de coloranți de dispersie pentru fibrele poliesterice „Terom".

Rezultatele determinărilor efectuate cu fibrele vopsite sînt prezentate în tabelul 3; vopsirile se disting prin rezistențe bune și afinitatea produselor pentru materialul textil vopsit. Culorile au fost stabilite în conformitate cu C.I. Hue Indic. Chart [3]; se remarcă o bună concordanță între culorile văzute pe fibrele vopsite și valorile maximelor de absorbție.

Tabelul 2

MAXIME DE ABSORBȚIE ÎN ULTRAVIOLET ȘI VIZIBIL

Compus (I)	λmax [nm]	lg ε max.	Compus (II)	λmax [nm]	lg ε max.
I-1	270 338 624	3,795 3,634 3,496	II-1	274 342 um. 634 668	4,313 3,848 3,721 3,720
I-2	398 594 462 um. 554 um.	2,845 3,190 2,361 2,977	II-2	398 434 um. 458 554 um. 594	3,770 3,511 3,414 3,806 3,969
I-3	586 um. 618 678 um.	3,447 3,505 3,176	II-3	550 um. 598 676 um.	3,653 3,826 3,558
I-4	522 584 um. 626 672	3,328 3,505 3,544 3,491	II-4	622 672	3,653 3,570
I-5	274 346 574	4,297 4,714 4,705	II-5	270 350 574	3,991 3,770 3,396
I-6	584 um. 626 676	3,604 3,653 3,607	II-6	492 522 um. 582 um. 626 674	4,397 4,447 4,602 4,669 4,620

um. = umăr

Tabelul 3

DETERMINĂRI CU FIBRELE POLIESTERICE VOPSITE

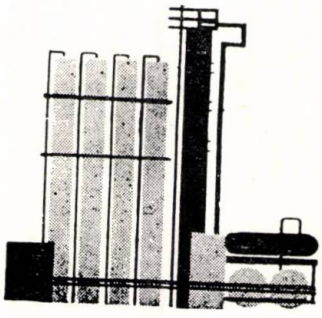
Compus	Culoarea	Lumina	Apă rece	Spălat la 40°C	Transpirație	
					acidă *p*H = 5,5	alcalină *p*H = 8,4
I-1	albastru-verzui 14	4—5	5/5/5	4—5/5/5	5/4—5/4	4—5/4/4
I-2	albastru-verzui 14—15	4	5/4—5/4—5	5/4—5/5	5/4/4	4/4—5/4—5
I-3	verde-gălbui 17—18	5	5/5/5	5/5/5	4—5/5/4—5	4—5/4—5/5
I-4	gri-verzui (deschis) 46—41	4—5	5/5/5	5/5/5	5/5/4—5	5/4—5/4—5
I-5	albastru 15—14	5—6	5/5/5	5/5/5	5/5/4—5	5/5/4—5
I-6	albastru-verzui 15	5—6	5/5/5	5/5/5	5/4—5/4—5	4—5/5/4—5
II-1	albastru-roșcat 14—13	4—5	5/4—5/5	5/5/5	5/4—5/5	5/4—5/5
II-2	albastru-verzui 15—16	5	5/5/4—5	5/5/4—5	5/4—5/4	4—5/4—5/5
II-3	verde 17	6	5/5/5	5/5/5	5/5/4—5	5/4—5/5
II-4	gri-verzui (deschis) 46	5	5/5/5	5/4—5/4—5	5/4—5/5	4—5/5/4—5
II-5	albastru-roșcat 13	6	5/5/5	5/5/4—5	4—5/5/4—5	5/4—5/5
II-6	albastru-verzui 16—15	6	5/5/5	5/5/4—5	5/5/4—5	5/4—5/5

Concluzii

Noii coloranți tiocarbamoilaminoantrachinonacridonici și tiopirimidonantrachinonacridonici sintetizați pot prezenta interes aplicativ, lărgindu-se astfel gama coloranților de dispersie utilizați la vopsirea în nuanțe de albastru și verde a fibrelor sintetice poliesterice.

Bibliografie

1. U r s e a n u, F. și colab., Rev. Roumaine de Chimie, **18,** nr. 6, 1973 p. 1 019.
2. T ă r ă b ă ș a n u - M i h ă i l ă, C. și colab., Rev. Chim. (București), **24,** nr. 6, 1973, p. 424.
3. * * * C.I. Hue Indication Chart, American Association of Textile Chemists and Colourists. Lowell Textile Institute. Lowell. Massachusetts. USA.



IULIU MOLDOVAN
ANDREI WOHL
CĂLIN VIȘA

Problema rutilului sintetic. I

D.C. 661.882.2

The industrial and economic importance of titanium and its compounds, the uses of TiO_2 and the dynamics of TiO_2 production are pointed out. The basic processes for TiO_2 obtention (with sulphate, chlorine or mixed) are described briefly and comparatively and the respective advantages and limitations are emphasized. Some information is given concerning the world-wide situation of the utilization of these processes and the opportunity of synthetic rutile fabrication is explained.

Rutilul este o varietate cristalină tetragonală a TiO_2. În ultimele două decenii, pe plan mondial au apărut încercări de obținere a unor concentrate cu peste 90 % TiO_2, denumite, de obicei, „rutil sintetic".

În acest articol se arată necesitățile tehnico-economice care au determinat apariția acestui produs pe plan modial și se schițează căile de obținere a lui.

Importanța industrial-economică a titanului se ilustrează prin schema 1 și tabelul 1 și 2.

Tabelul 1

UTILIZĂRILE TiO_2 PE RAMURI INDUSTRIALE, % [2]

Industria	S.U.A.	R.F.G.	Anglia	Japonia
Lacuri și vopsele	62	68	55	52
Acoperiri de pardosea	5	9	10	5
Industria hîrtiei	13	7	9	3
Cauciuc	4	6	9	13
Industria textilă	4	6	7	7
Altele	12	4	10	20
Total:	100	100	100	100

Procedee de bază pentru obținerea TiO_2 [2, 4, 5. 6, 7, 8]

Pentru obținerea TiO_2 se cunosc patru procedee de bază, și anume: procedeul cu sulfat, procedeul cu clor, procedeul mixt (IITRI) * și procedeul ICECHIM.

Procedeul cu sulfat. Procedeul cu sulfat este multilateral studiat, fiind aplicat industrial din anul 1932. Materiile prime folosite sînt ilmenitul și acidul sulfuric. Concentrația unor elemente, ca V, Cr, Mn, Zr, P, Nb, Cu în materia primă trebuie să fie minimă, prezența lor introducînd dificultăți tehnice și afectînd calitatea produsului finit.

* Denumirea procedeului provine de la autorul ei: Illinois Institute of Technology Research Institute.

Ilmenitul uscat și măcinat sub 0,043 mm este descompus cu acid sulfuric. Reacția este exotermă, necesitînd doar amorsarea (prin diluarea corespunzătoare a acidului), temperatura finală ajungînd la 250°C. Reacția chimică de bază este:

$$FeTiO_3 + 2H_2SO_4 = TiOSO_4 + FeSO_4 + 2H_2O$$

Ca rezultat al descompunerii ilmenitului, se obține o masă uscată, pulverulentă, ce se dizolvă în apă și se filtrează pentru îndepărtarea sedimentului ce conține, în special, ilmenit nereacționat și impurități insolubile. Soluția diluată conține 100 g/l TiO_2 ca $TiOSO_4$, 310—320 g/l $FeSO_4$ și 70—80 g/l acid sulfuric liber. În soluția obținută se adaugă așchii de fontă, pentru reducerea Fe^{3+} la Fe^{2+}, prezența Fe^{3+} fiind nedorită, deoarece nu poate fi eliminat prin cristalizare și trece în produsul finit, determinînd îngălbenirea lui. Din această soluție se separă sulfatul feros, prin cristalizare, obținîndu-se o soluție cu 160 g/l TiO_2, 130—140 g/l $FeSO_4$ și 100 g/l H_2SO_4 liber; urmează o concentrare în vid, în două trepte, rezultînd o soluție cu 220 g/l TiO_2, 190—200 g/l $FeSO_4$ și 140—150 g/l H_2SO_4. Următoarea operație este hidroliza, care se desfășoară conform reacției:

$$TiOSO_4 + 2H_2O = TiO_2 \cdot H_2O + H_2SO_4$$

La hidroliză se obține o suspensie cu 160—170 g/l TiO_2, 150 g/l $FeSO_4$ și 320 g/l H_2SO_4. Din această suspensie se separă $TiO_2 . H_2O$, care se calcinează:

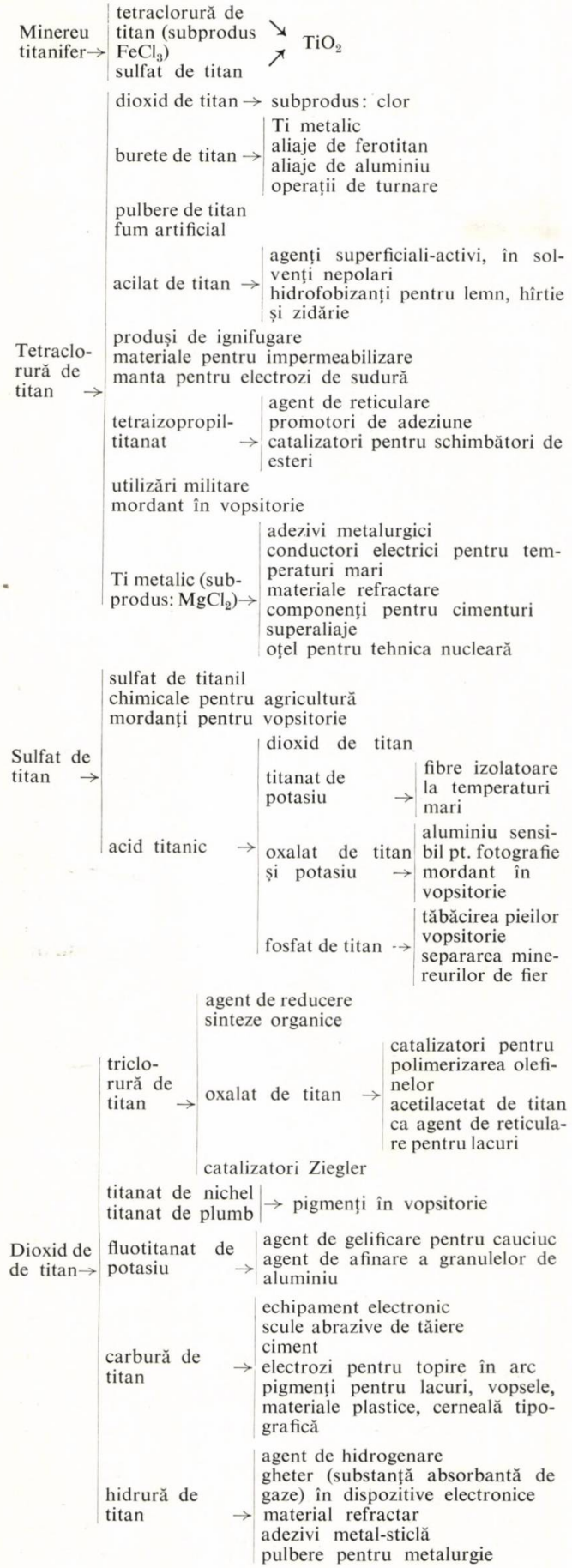
$$TiO_2 \cdot H_2O \rightarrow TiO_2 + H_2O$$

Se obține un pigment care se condiționează pentru îmbunătățirea calităților sale.

Pentru producerea a 100 kg TiO_2 în procesul de fabricație, rezultă 391 kg deșeuri, din care 220 kg H_2SO_4 și 150 kg $FeSO_4$.

Procedeul cu clor. Procedeul cu clor este aplicat industrial din 1954, fiind introdus de firma E.I. du Pont de Nemours & Co. Această metodă este însă încă în curs de dezvoltare, în comparație cu procedeul

Schema 1. Derivați de titan și utilizările lor [1]



cu sulfat, care are regimul tehnic bine stabilit. Materia primă folosită este mai pură decît la procedeul sulfat, avînd un conținut de 94—96% TiO_2 (rutil natural sau sintetic).

Metoda are trei faze distincte, și anume: clorurarea minereului, oxidarea $TiCl_4$ la TiO_2 și condiționarea pigmentului.

Clorurarea minereului se face la 800—1000°C, în prezența unui reducător puternic (cocs de petrol). Reacția de bază este:

$$TiO_2 + 2C + 2Cl_2 = TiCl_4 + 2CO$$

Totodată, se clorurează și o parte din impurități, ca Fe, Si etc., de care $TiCl_4$ se separă prin condensare fracționată și distilare. Impuritățile care nu se clorurează rămîn ca reziduu, în reactorul de clorurare. $TiCl_4$ rezultată este purificată printr-o distilare în două trepte și apoi oxidată în fază gazoasă. Agentul de oxidare poate fi oxigenul sau vaporii de apă. Reacțiile chimice sînt:

$$TiCl_4 + O_2 = TiO_2 + 2Cl_2$$

$$TiCl_4 + 2H_2O = TiO_2 + 4HCl$$

În cazul oxidării cu O_2, clorul rezultat după o purificare prealabilă este recirculat, consumul de clor reducîndu-se la 0,2 t Cl_2/t TiO_2.

La obținerea a 100 kg TiO_2, în procesul de producție rezultă 119 kg deșeuri, din care 18 kg HCl și 85 kg $FeCl_3$.

Procedeul mixt (IITRI). Procedeul mixt este o combinație a metodelor principale. Pînă în prezent nu și-a găsit o aplicare industrială, deși are unele avantaje.

Materiile prime folosite sînt ilmenitul, acidul sulfuric, acidul clorhidric și clorura de potasiu. Ilmenitul este dizolvat cu acid sulfuric, ca și la metoda cu sulfat. Soluția obținută este filtrată de reziduuri și apoi tratată cu acid clorhidric gazos, obținîndu-se $TiCl_4$ și cloruri de fier. Separarea $TiCl_4$ de $FeCl_3$ se face prin precipitarea $TiCl_4$ cu KCl, obținîndu-se hexaclortitanat de potasiu, care se separă prin filtrare sau centrifugare. K_2TiCl_6 pur se descompune termic la 500°C, rezultînd $TiCl_4$ și KCl pur, care se recirculă. Următoarea operație este oxidarea $TiCl_4$ și condiționarea pigmentului. Reacțiile chimice de bază sînt:

$$K_2TiCl_6 \xrightarrow{500°C} TiCl_4 + 2\ KCl$$

$$TiCl_4 + O_2 = TiO_2 + 2\ Cl_2$$

Din reacția de oxidare rezultă ca produs secundar Cl_2 foarte pur, în cantitate de 1,6 t/t TiO_2, care poate fi valorificat. Din hexaclorotitanatul de potasiu se pot obține și alte produse, ca, de pildă, Ti (metalic), prin reducere cu Mg:

$$K_2TiCl_6 + 2\ Mg = 2\ KCl + 2\ MgCl_2 + Ti$$

sau rutil, prin hidroliza soluțiilor de clorotitanat.

Procedeul ICECHIM. Tetraclorura de titan rezultată din clorurarea unei materii prime titanifere adecvate se introduce la o temperatură superioară celei de condensare a ei (136°C) într-un aparat de absorbție conținînd acid clorhidric menținut la 5—50°C. Se formează o soluție de acid hexaclorotitanic (H_2TiCl_6)

Tabelul 2

DINAMICA PRODUCȚIEI DE TiO_2, MII t [2, 3]

Țara	Anii							
	1965	1966	1967	1968	1969	1970	1971	1972
Finlanda	2,3	2,6						
Franța	44,3	39,0	55,8	74,2	88,3	98,6	97,1	
Italia	40,1	39,5	42,6	49,2	43,8	50,0	45,3	
Spania	7,1	10,3	11,4	11,9	13,0	16,0	15,0	
S.U.A.	575,2	539,3	535,0	565,8	599,0	595,0	592,0	623,4
Japonia	98,1	102,7	109,7	125,3	148,9	163,2	156,9	

Tabelul 3

COMPARAREA METODELOR DE BAZĂ PENTRU OBȚINEREA TiO_2

Procedeul	Avantaje	Dezavantaje
cu sulfat	— procedeu cu regim tehnic bine pus la punct; — materii prime ieftine (ilmenit cu 44% TiO_2); — posibilitatea de a obține varietăți de TiO_2 (rutil sau anatas).	— calitate relativ inferioară a produsului finit; — cantitate mare de deșeuri, în special ca soluții reziduale; — investiții suplimentare necesare prelucrării deșeurilor, în vederea protecției mediului; — număr mare de operații unitare; — consum mare de H_2SO_4 greu recuperabil (5 t/t TiO_2); — procedeu discontinuu.
cu clor	— calitate superioară a produsului finit; — cantități reduse de deșeuri; — număr mic de operații unitare (ciclu scurt de fabricație); — posibilitatea recirculării clorului; — metodă continuă; — posibilitatea obținerii $TiCl_4$ și Ti.	— materii prime scumpe (rutil cu 94—96% TiO_2); — imposibilitatea de a obține anatas; — proces dificil tehnic (în special, probleme de coroziune, cît și temperaturi de lucru ridicate).
IITRI	— calitate superioară a produsului finit; — materii prime ieftine (ilmenit cu 44% TiO_2); — posibilitatea obținerii $TiCl_4$ și Ti; — KCl în circuit.	— proces neaplicat industrial din cauza unor dificultăți tehnice (coroziune); — imposibilitatea de a produce anatas; — număr foarte mare de operații unitare; — necesitatea valorificării produselor reziduale (în special a Cl_2); — consum mare de H_2SO_4 (5 t/t TiO_2) greu recuperabil; — consum mare de HCl greu recuperabil (3,35 t/t TiO_2).
ICECHIM	— calitate superioară a produsului finit; — posibilitatea obținerii $TiCl_4$ și Ti; — KCl în circuit; — lipsa subproduselor care trebuie evacuate.	— proces neaplicat industrial; — imposibilitatea de a produce anatas;

care este răcită la 0°C, saturată cu HCl gazos și tratată cu clorură de potasiu solidă; în aceste condiții precipită hexaclorotitanatul de potasiu (K_1TiCl_6). Acesta este descompus termic, după uscare, rezultînd $TiCl_4$ pură și KCl, aceasta din urmă reintroducîndu-se în circuit. Oxidarea $TiCl_4$ la TiO_2 permite recuperarea clorului necesar pentru clorurare. Soluția concentrată de acid clorhidric obținută prin filtrarea K_2TiCl_6 este tratată cu acid sulfuric, iar HCl gazos se recirculă.

Compararea procedeelor de bază

Fiecare dintre procedeele menționate prezintă avantaje și dezavantaje. Alegerea metodei de obținere a TiO_2 trebuie însoțită de o temeinică analiză tehnico-economică, în condițiile specifice fiecărei țări. O comparație a metodelor prezentate reiese din tabelul 3.

Pentru o mai bună comparare a primelor trei metode, se dau în tabelul 4 prețurile materiilor prime utilizate.

Tabelul 4

PREȚUL MATERIILOR PRIME LA PROCEDEELE DE BAZĂ PENTRU OBȚINEREA TiO_2 [2, 5, 9, 10, 11, 12]

Materia primă	Prețul ($/t)
Ilmenit cu 40% TiO_2	9—10
cu 40—44% TiO_2	18—20
cu 59,5% TiO_2	23—26
Zgură titaniferă cu 74% TiO_2	95
Rutil natural	85—125
Rutil sintetic	133—138
Acid sulfuric	26
Clor	70
Acid clorhidric	33

Observație: Prețurile pentru TiO_2 sînt:
— tip anatas în Europa 381—450 $/t
în S.U.A. 562 ,,
— tipul rutil în Europa 472—518 $/t
în S.U.A. 628 ,,

Situația pe plan mondial a producției de TiO_2 obținut prin metoda cu sulfat și, respectiv, cu clor

Pe plan mondial, pentru producerea de TiO_2 se utilizează cele două procedee: cu sulfat și cu clor. Repartiția lor este ilustrată în tabelul 5.

Din tabelul 5 rezultă că singura firmă care produce la scară industrială TiO_2 prin procedeul cu clor este Du Pont, de fapt și autoarea primului brevet privind acest procedeu. În țările dezvoltate (vezi S.U.A.),

Tabelul 5

SITUAȚIA PE PLAN MONDIAL A PRODUCȚIEI DE TiO_2 [2, 9, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18]

Țara	Firma	Procedeul	Capacitatea 1973, t/an
S.U.A.	E.I. du Pont de Nemours & Co. Ltd.	sulfat	55 000
		clorură	289 000
	N. L. Industries	sulfat	340 000
		clorură	36 000
	American Potash and Chemical Co. — MeGee Groop	clorură	37 000
	New Jeresey Zinc. Co.	sulfat	43 000
		clorură	38 000
	American Cyanamide	sulfat	72 000
		clorură	40 000
	Sherwin Williams	clorură	65 000
	The Gilden Co.	sulfat	53 000
		clorură	25 000
	Cabot	clorură	27 000
	Total S.U.A.	sulfat	563 000
		clorură	557 000
Mexic	Mexico Pigments Productos Quimicos S.A. de C.V.	sulfat	23 000
Brazilia	Tibros, Tinotio de Brasil S.A.	sulfat	25 000
Canada	Canadian Titanium Pigments Ltd.	sulfat	30 000
	Tioxide of Canada Ltd	sulfat	33 000
	Total Canada	sulfat	63 000
Anglia	British Titanium Products Ltd.	sulfat	36 000
	Laporte Titanium Ltd.	sulfat	73 000
		clorură	40 000
	Total Anglia	sulfat	109 000
		clorură	40 000
Franța	Thann et Mulhouse S.A.	sulfat	44 000
	S.t.c. Tioxide	sulfat	60 000
	Total Franța	sulfat	104 000
Italia	Montedison	sulfat	45 000
	Societa Italiana-Resime	sulfat	86 000
	Total Italia	sulfat	131 000

Țara	Firma	Procedeul	Capacitatea 1973, t/an
Spania	Dow-Chuiquinesa	sulfat	30 000
	Titanio S.A.	sulfat	30 000
	Total Spania	sulfat	60 000
Olanda	N.V. Titandioxidfabrik Tiofine	sulfat	31 000
Norvegia	Kronos-Titan A/S	sulfat	20 000
Australia	Australian Titan Products Ptg. Ltd.	sulfat	27 000
	Western Titanium Ltd	clorură	30 000
	Rutil and Zircon Mines Ltd.	clorură	300 000
	Total Australia	sulfat	27 000
		clorură	330 000
India	Travancore Titanium Products Ltd.	sulfat	6 000
Japonia	Ishibara Sangyo Kaisha	sulfat	82 000
	Fuji Titan Kogyo	sulfat	12 000
	Kabe Furukawa Kogyo	sulfat	17 000
	Teikoky Kogyo	sulfat	29 000
	Titan Kogyo	sulfat	13 000
	Sakay Kogaku	sulfat	27 000
	Tohok Kogaku	sulfat	12 000
	Total Japonia	sulfat	192 000
Coreea de Sud	Hankak Titanium Inc.	sulfat	4 000
U.R.S.S.		sulfat	80 000
R. S. F. Iugoslavia	Cinkan Metalurgico Kemica Industrija	sulfat	78 000
R. P. Polonă	Szeczcin Polico	sulfat	36 000

procedeul cu clor cîștigă teren, pe cînd în țările în curs de dezvoltare metoda cea mai folosită este cea cu sulfat.

Necesitatea fabricării rutilului sintetic

Alegerea unui procedeu de obținere a TiO_2 depinde de materia primă disponibilă. Ilmenitul (ce conține mult fier) este luat mai puțin în considerare ca materie primă pentru procedeul cu clor, dat fiindcă la clorurarea lui se consumă mult clor, cu formarea de cloruri de fier, pentru care nu există consumatori și din care clorul nu poate fi recuperat decît cu cheltuieli mari [19]. Prin folosirea unei materii prime cu fier puțin (rutil) la procedeul cu clor se reduce cantitatea de deșeuri și totodată se obține un pigment de o calitate superioară.

Rezervele cunoscute de rutil natural sînt limitate [2,4,11] astfel încît se impune producerea unei materii prime similare. Această materie primă este rutilul sintetic. Fabricarea rutilului sintetic este încă în fază de cercetare. Cîteva firme dețin instalații-pilot semiindustriale de fabricare a rutilului sintetic. Extinderea producției de rutil sintetic este frînată de

dificultățile tehnologice, întrucît se asigură o rentabilitate satisfăcătoare.

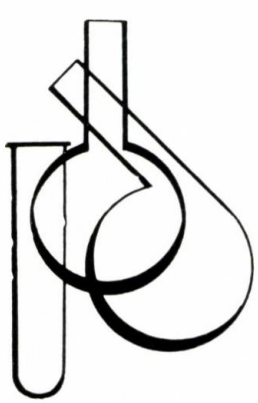
O materie primă intermediară, cu un conținut de 72—74% TiO_2 este zgura metalurgică obținută după procedeul canadian Sorel al firmei Quebec Iron and Titanium Corp. [19]. Rentabilitatea folosirii unei asemenea materii prime depinde în mare măsură de posibilitățile de desfacere a oțelului ce rezultă, oțel cu compoziția de 2,25% C, 025% S, 0,025% P, 0,08% Si, 0,009 % Mn., 0,020% Ti. Un alt dezavantaj al acestei materii prime îl constituie conținutul de Fe mai mare decît la rutil, cît și conținutul ridicat de alcalino-pămîntoase, ce formează cloruri lichide la temperatura de lucru, cloruri care împiedică accesul clorului în interiorul brichetelor sau al peletelor de șarjă. Avantajul zgurii constă în faptul că poate fi folosită ca materie primă pentru procedeul cu acid sulfuric. Deocamdată, rutilul natural sau sintetic reprezintă materia primă ideală pentru obținerea TiO_2 prin procedeul cu clor. Există chiar recomandări de a se folosi zgura titaniferă ca materie primă pentru obținerea rutilului sintetic, astfel:

— S-a recuperat rutil dintr-o zgură titaniferă redusă, prin oxidarea la peste 650°C, în scopul convertirii cel puțin a majorității compușilor de Ti din zgură în rutil microcristalin. Zgura oxidată este încălzită la peste 1200°C, în prezența unei substanțe, de exemplu oxizi de fosfor sau compuși care dau prin descompunere oxizi de fosfor, într-o cantitate mai mare decît o parte la 20 părți zgură, pentru a da cristale de rutil mărite, dispersate într-un material cu rețeaua sticloasă, friabilă. Materialul astfel obținut se sfărîmă pînă la o granulație în care cristalele de rutil pot fi separate prin diferență de greutate specifică. Procedeul poate fi utilizat la zgură provenită din topirea ilmenitului și care are un conținut de Fe de sub 5% [20].

— Zgură metalurgică îmbogățită în Ti a fost folosită ca materie primă pentru obținerea rutilului. S-au adăugat agenți de formare de sticlă, incluzînd P_2O_5, B_2O_3, și două amestecuri binare, separat la zgura metalurgică ca atare și cea preoxidată. Fe^{2+} era mai solubil în sticla eșantioanelor reduse decît în cele oxidate. Sticla fosfatică a dizolvat mai bine Fe, decît cea de borat. Conversia eficace a TiO_2 în rutil nu a fost realizată în zgure metalurgice cu mult Fe; 20—30% din Ti a rămas ca brookit [21].

Bibliografie

1. * * * Chemical Origins and Markets, Stanford Research Institute, 1967
2. Schmidt, K. H., Chemische Industrie **XXV**, oct. 1973, p. 652—657
3. Markowski, E., Przemysl Chemiczny, **51** nr. 2, 1972, p. 78—81
4. Banciu, A. S., Chemical and Progress Engineering, **63**, nr. 7, iul 1967, p. 9—12.
5. Gutowski, Z., Chemik, **22**, nr. 5, 1969, p. 166—172.
6. Borodina, M. I., Himiceskaia Nauka i Promîșlenosti nr. 3, 1959 p. 352—355.
7. Tshio Nada, Journal of Metals, ian. 1975, p. 25—32.
8. Moldovan I., și Gruder, G., Ind. Chim., 53, nr. 587 iunie 1966, p. 177.
9. * * * Industrial Minerals nr. 76 iul. 1973, p. 18—20.
10. * * * Chemical Engineering nr. 11, 18 mai 1970, p. 76.
11. Komarov, O. K., Doronin, N. A. și Cistov, L. V., Țvetnîe Metallî nr. 1, 1973, p. 49—52.
12. European Chemical News, 12 apr. 1974, p. 6—10.
13. Chemical Engineering, 19 mart. 1973, p. 92—93.
14. Chemical Engineering, 1 mai 1972, p. 34—36.
15. Chemical Engineering, 13 noiemb. 1972, p. 5.
16. Revista de Chimie, **23**, nr. 9, sept. 1972, p. 573.
17. Chemical Engineering, 5 oct. 1970, p. 48—49.
18. European Chemical News New Plants, 8 mart. 1974, p. 62.
19. Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, **17**, (ed. 1966), p. 418 și urm.
20. Stickney, William, A., Hunter, Willard, L., Elger, Gerald, W., Rhoads, Stanley, C., Brevet S.U.A. 3739061 (după C.A. 79 nr. 16, din 22 oct. 1973 — 94139 h).
21. Oden, Laurance, L., Summer, D. H., Howe, J. Jr., U.S. Nat. Tech. Inform. Serv. P. B. Rep. 1973, nr. 220586/2 (după C.A. 79 nr. 22 din 3 dec. 1973—127787 y).



TIBERIU GOLGOȚIU
IOAN ROȘCA
VIOLETA ROTARU
MARIA APOSTOLESCU
ELENA ȘTEFANCU

Studiul echilibrelor stabilite între ionii de Fe(III), Fe(II) și ionii de arsenit și arseniat în soluții apoase

D.C. 541.121

The study of the equilibria established between the ions of Fe(II), Fe(III) and the arsenite and arseniate ions in aqueous solutions aims at establishing the conditions required for avoiding the occurrence of precipitates building in these solutions in the carbon dioxide absorption-desorption industrial process. One presents on the basis of experimental data the compounds of Fe(II) and Fe(III) with the arsenite and the arseniate ions which develop in aqueous media. The different way in which Fe(II) and Fe(III) behave in the aqueous solutions of potassium arsenites and arseniates is emphasized.

Utilizarea soluțiilor de arseniți și arseniați de potasiu în unele procedee industriale moderne de absorbție — desorbție a CO_2 impune studierea echilibrelor acestor soluții cu ionii de Fe (II) și Fe (III) introduși în soluție, prin corodarea instalațiilor industriale.

Datorită prezenței simultane a ionilor de fier, arsenit și arseniat se formează precipitate care produc uneori obturarea instalației și întreruperea fluxului tehnologic.

Astfel, în procesul de purificare a gazului brut de sinteză a amoniacului cu soluții de arseniți și arseniați se formează precipitate care conțin fier provenit din coroziunea părții superioare a turnului de regenerare, unde există în permanență o atmosferă umedă și fierbinte de bioxid de carbon sau din alte zone ale instalației neînecate complet în soluția alcalină. Din această cauză, studiul interacțiunii ionilor de Fe (II) și Fe (III) cu soluțiile apoase de arseniți și arseniați de potasiu este deosebit de important pentru stabilirea condițiilor de evitare a formării precipitatelor în soluțiile de arseniți și arseniați utilizate, în procesul industrial de absorbție — desorbție a bioxidului de carbon.

Considerații teoretice asupra interacțiunii și echilibrelor care se stabilesc între componenții soluțiilor apoase de arseniți, arseniați de potasiu și cloruri de Fe (II) și Fe (III).

Echilibrele care se stabilesc la dizolvarea As_2O_3 și As_2O_5 în soluții apoase sînt, în general, cunoscute [1, 2]. Din studiul acestor echilibre rezultă că în soluții cu $pH > 5$ predomină anionii de $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$, AsO_3^{3-}, $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-}. Prezența ionilor de Fe (II) și Fe (III) în aceste soluții determină stabilirea a numeroase echilibre chimice [3, 4, 5], printre care:

$$2\ Fe^{3+} + H_3AsO_3 + H_2O \rightleftharpoons 2\ Fe^{2+} + H_3AsO_4 + 2\ H^+ \quad (1)$$

$$2\ Fe^{3+} + AsO_3^{3-} + H_2O \rightleftharpoons 2\ Fe^{2+} + AsO_3^{4-} + 2\ H^+ \quad (2)$$

Echilibrul (2) este deosebit de important în procesele industriale de absorbție — desorbție a CO_2, deoarece soluțiile de arseniți și arseniați de potasiu sînt puternic alcaline ($pH \approx 11$ și $\frac{[AsO_3^{3-}]}{[AsO_4^{3-}]} \approx 10$ și uneori conțin ioni de Fe (II) și Fe (III).

Pentru reacția (2) poate fi determinată valoarea f.e.m. a pilei respective din relația:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[AsO_4^{3-}]\,[Fe^{2+}]^2\,[H^+]^2}{[AsO_3^{3-}]\,[Fe^{3+}]^2} \quad (3)$$

Constanta de echilibru pentru reacția (2) este egală cu:

$$K = \frac{[AsO_4^{3-}]\,[Fe^{2+}]^2\,[H^+]^2}{[AsO_3^{3-}]\,[Fe^{3+}]^2} \quad (4)$$

și poate fi determinată din valorile potențialelor-standard ale sistemelor Fe^{3+}/Fe^{2+}, AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-} egale cu 0,77V, respectiv 0,75 V [6]:

$$\begin{aligned} \log K &= 33{,}82.E^\circ \\ E^\circ &= 0{,}77 - 0{,}57 \\ K &= 5{,}8.10^6. \end{aligned} \quad (5)$$

Din echilibrul chimic (2) și relațiile (3) și (4) rezultă următoarele:

— dacă o soluție care conține ioni de Fe^{2+} și Fe^{3+} de activități egale ($E^\circ = 0{,}77$) se amestecă cu o soluție în care se găsesc ioni de AsO_3^{3-} și AsO_4^{3-} de activități de asemenea egale, ionii de Fe^{3+} se reduc la Fe^{2+} iar AsO_3^{3-} se oxidează la AsO_4^{3-};

— în cazul cînd $\frac{[AsO_3^{3-}]}{[AsO_4^{3-}]} = 10$ și $[H^+] = 10^{-11}$ (condiții foarte apropiate de cele realizate în instalațiile de spălare a gazului brut de sinteză a amoniacului) se obține în relația (4): $\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = 7{,}6.10^{14}$

Deci, ionii de Fe^{2+} dacă apar în soluție vor fi oxidați la Fe^{3+}, pînă cînd se ajunge la această valoare a raportului de concentrații. Concentrația ionilor în soluțiile de arseniți, arseniați, Fe^{3+} și Fe^{2+} se poate modifica și din cauza participării lor la reacții de complexare și precipitare.

Creșterea concentrației ionilor de AsO_4^{3-} și Fe^{2+} nu este dorită.

Creșterea concentrației AsO_4^{3-} inactivează procesele de absorbție — desorbție a CO_2, iar Fe^{2+} chiar în concentrație mică provoacă apariția precipitatelor.

După cum se știe, orice reacție redox decurge spontan în sensul în care E este pozitiv. Aceasta înseamnă că ionii de Fe^{3+} se vor reduce la Fe^{2+} dacă se îndeplinește condiția ca:

$$E^\circ = 0{,}2 > -\frac{RT \cdot 2{,}3}{2 \cdot F} \lg \frac{[AsO_4^{3-}]\,[Fe^{2+}]^2\,[H^+]^2}{[AsO_3^{3-}]\,[Fe^{3+}]^2} \quad (6)$$

Această condiție se realizează în cazul discutat dacă $\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} < 7{,}6.10^{14}$.

Se înțelege că, în situația cînd $\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} > 7{,}6.10^{14}$, ionii de Fe^{2+} se oxidează la Fe^{3+}, iar ionii AsO_4^{3-} se reduc la AsO_3^{3-}.

Această concluzie este deosebit de importantă, deoarece în urma procesului de coroziune s-ar acumula o cantitate foarte mare de Fe^{2+} în soluțiile de arseniți și arseniați. Pentru a se micșora concentrația de Fe^{2+} se introduce de la început o cantitate de 10 ori mai mică de K_3AsO_4, față de K_3AsO_3. Deoarece AsO_4^{3-} se consumă mereu, iar Fe^{2+} apare continuu în soluție, se ajunge la un moment dat ca raportul $\frac{[AsO_3^{3-}]}{[AsO_4^{3-}]}$ existent în soluție să nu mai poată asigura oxidarea Fe^{2+} la Fe^{3+}. Din această cauză apar precipitate care conțin Fe (II). Precipitarea se poate evita dacă se introduc noi cantități de K_3AsO_4 sau se oxidează Fe^{2+} și AsO_3^{3-} prin barbotare cu aer. Astfel, se poate ajunge din nou la valorile dorite ale $\frac{[AsO_3^{3-}]}{[AsO_4^{3-}]}$ și $\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$ prin mărirea $[AsO_4^{3-}]$ și micșorarea $[Fe^{2+}]$.

O altă categorie de interacțiuni ale Fe (II) și Fe (III) cu soluțiile apoase de arseniți și arseniați de potasiu vor fi prezentate la partea experimentală, deoarece condițiile de formare și de stabilitate a compușilor obținuți rezultă numai din datele experimentale.

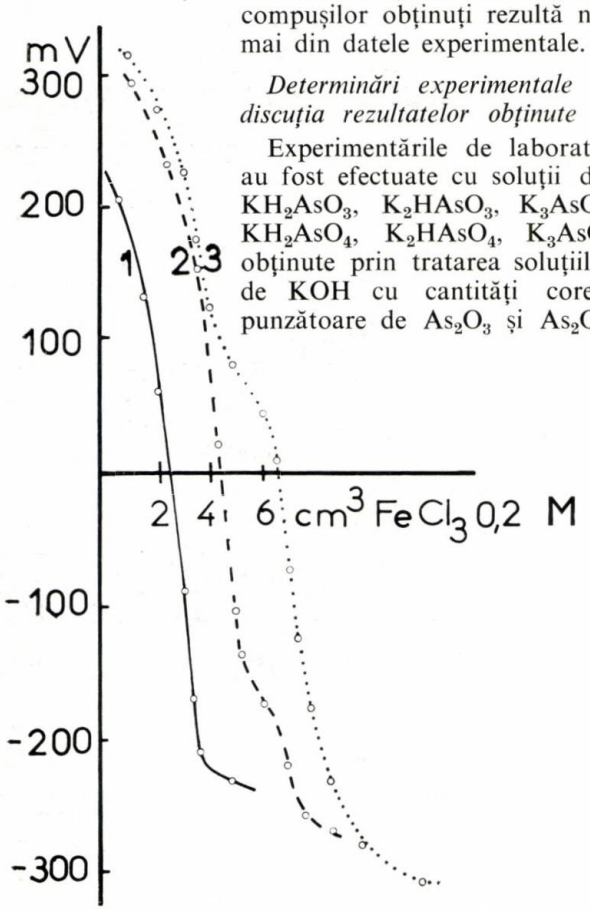


Fig. 1. Titrarea potențiometrică a 10 cm³ soluție de: *1* — KH_2AsO_4 0,136 M; *2* — K_2HAsO_4 0,136 M; *3* — K_3AsO_3 0,136 M cu soluție de $FeCl_3$ 0,2 M.

Determinări experimentale și discuția rezultatelor obținute

Experimentările de laborator au fost efectuate cu soluții de: KH_2AsO_3, K_2HAsO_3, K_3AsO_3, KH_2AsO_4, K_2HAsO_4, K_3AsO_4 obținute prin tratarea soluțiilor de KOH cu cantități corespunzătoare de As_2O_3 și As_2O_5.

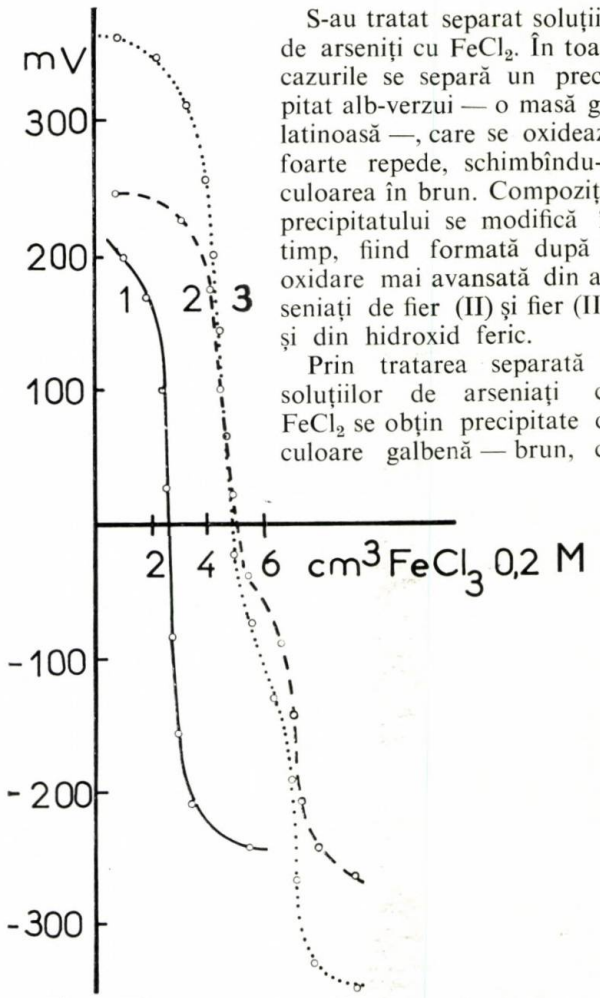


Fig. 2. Titrarea potențiometrică a 10 cm³ soluție de: *1* — KH_2AsO_3 0,136 M; *2* — K_2HAsO_3 0,136 M; *3* — K_3AsO 0,136 M cu soluție de $FeCl_3$ 0,2 M.

S-au tratat separat soluțiile de arseniți cu $FeCl_2$. În toate cazurile se separă un precipitat alb-verzui — o masă gelatinoasă —, care se oxidează foarte repede, schimbîndu-și culoarea în brun. Compoziția precipitatului se modifică în timp, fiind formată după o oxidare mai avansată din arseniați de fier (II) și fier (III) și din hidroxid feric.

Prin tratarea separată a soluțiilor de arseniați cu $FeCl_2$ se obțin precipitate de culoare galbenă — brun, cu o compoziție ce corespunde arseniatului de fier care include și cantități foarte mici și variabile de hidroxid feric, pus în evidență prin analiză chimică.

Toate aceste precipitate se dizolvă în soluțiile unor complexanți, ca: oxalați, citrați, cianuri sau în acizi minerali.

Ionii de Fe^{3+} se deosebesc foarte mult de ionii de Fe^{2+} în privința interacțiunii cu soluțiile apoase de arseniți și arseniați.

Determinările experimentale privind studiul interacțiunii ionilor de Fe^{3+} cu soluțiile apoase de arseniți și arseniați de potasiu s-au efectuat prin aplicarea metodelor: potențiometrică, conductometrică, fotocolorimetrică și prin analiză chimică. În acest scop s-au utilizat: *p*H-metrul MV — 11, conductometrul OK — 102, fotocolorimetrul FEK — M.

Formarea compușilor în mediu apos a fost pusă în evidență prin metoda Jobb, titrare directă și titrare diferențială a soluțiilor de KH_2AsO_3, K_2HAsO_3, K_3AsO_3, KH_2AsO_4, și K_3AsO_4 cu soluție de $FeCl_3$.

Din valorile potențialului electric, ale conductibilității electrice și ale densităților optice ale soluțiilor analizate se constată că la anumite valori ale raportului: concentrația molară a clorurii ferice/concentrația molară a arseniților sau arseniaților de potasiu se înregistrează variații foarte mari ale acestor mărimi (fig. 1—5, tabelul 1).

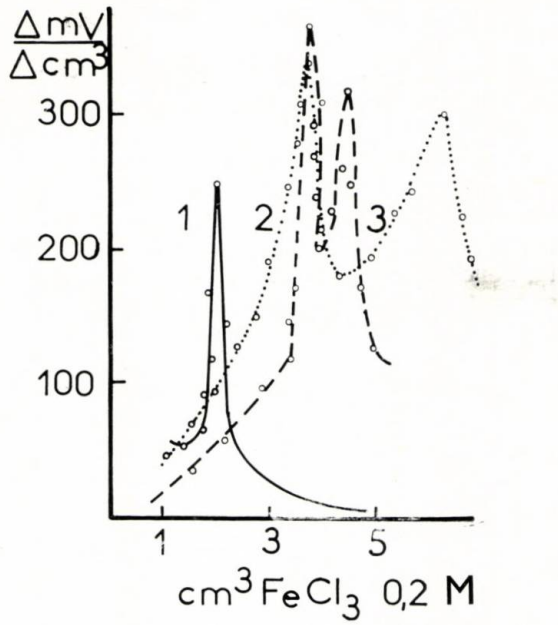


Fig. 3. Titrarea potențiometrică diferențială a 10 cm³ soluție de:
1 — KH_2AsO_4 0,13 M; *2* — K_2HAsO_3 0,13 M; *3* — K_3AsO_4 0,13 M cu soluție de $FeCl_3$ 0,2 M

Aceste constatări experimentale sînt explicabile, deoarece în cazul formării combinațiilor complexe, unde ionul central Fe (III) leagă mai mulți anioni

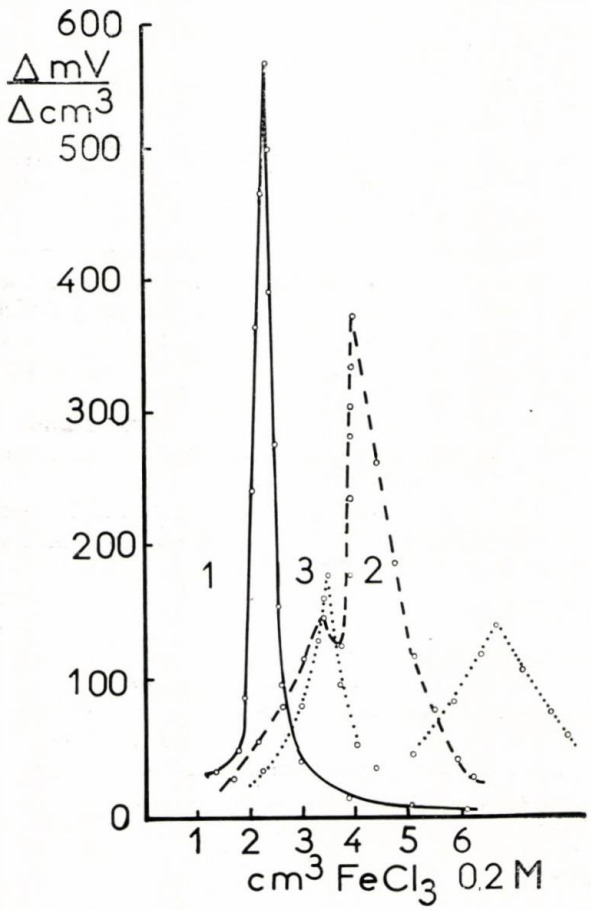
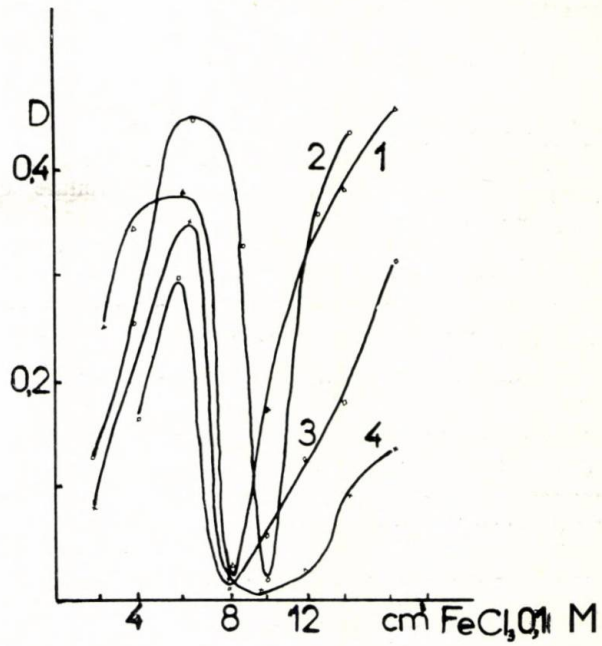


Fig. 4. Titrarea potențiometrică diferențială a 10 cm³ soluție de:
1 — KH_2AsO_3 0,13 M; *2* — K_2HAsO_3 0,13 M; *3* — K_3AsO_3, 0,13 M cu soluție de $FeCl_3$ 0,2 M.

Fig. 5. Densitatea optică a soluțiilor seriei Jobb (tabelul 1) pentru:
1 — K_2HAsO_3; *2* — K_3AsO_3; *3* — K_2HAsO_3; *4* — K_3AsO_4.



Tabelul 1
VALORILE CONDUCTIBILITĂȚILOR ELECTRICE ȘI ALE POTENȚIALELOR ELECTRICE ALE SERIILOR JOBB

Seria soluției K_2HAsO_3 + $FeCl_3$				Seria soluției K_3AsO_3 + $FeCl_3$			
cm³ K_2HAsO_3 0,1 m	cm³ $FeCl_3$ 0,1 m	ms (Ω^{-1} 10^{-3})	mV	cm³ K_3AsO_3 0,1 m	cm³ $FeCl_3$ 0,1 m	ms (Ω^{-1} 10^{-3})	mV
18	2	34	−320	18	2	51,5	−325
16	4	27	−290	16	4	46,5	−320
14	6	23,8	−175	14	6	36	−305
12	8	27,4	−230	12	8	21,5	−200
10	10	31,8	−250	10	10	32,5	230
8	12	35,2	259	8	12	36	250
6	14	37,7	260	6	14	38,5	255
4	16	40	261	4	16	40	260

Seria soluției K_2HAsO_3 + $FeCl_3$				Seria soluției K_3AsO_3 + $FeCl_3$			
cm³ K_2HAsO_4 0,1 m	cm³ $FeCl_3$ 0,1 m	ms (Ω^{-1} 10^{-3})	mV	cm³ K_3AsO_4 0,1 m	cm³ $FeCl_3$ 0,1 m	ms (Ω^{-1} 10^{-3})	mV
18	2	14,5	−35	18	2	28	−280
16	4	15	−50	16	4	26	−240
14	6	22	−255	14	6	24	−100
12	8	38,5	−285	12	8	25	140
10	10	42,5	−290	10	10	34,5	261,5
8	12	44	−289,5	8	12	38,5	270
6	14	45	−285	6	14	41	271
4	16	44,5	280	4	16	43	271,5

(de arsenit sau arseniat), conductibilitatea electrică a soluției trebuie să scadă ca urmare a micșorării concentrației ionilor care conduc curentul electric prin soluție. De asemenea, conductibilitatea electrică va scădea dacă prin interacțiunea ionilor se formează precipitate.

În mod asemănător se poate explica variația pronunțată a potențialului electric și a densității optice

a amestecurilor de soluții în cazul formării precipitatelor sau a combinațiilor complexe. Astfel, prin introducerea soluției de $FeCl_3$ în soluții de KH_2AsO_3 sau KH_2AsO_4 se obține un singur salt al valorilor potențialului electric sau ale conductibilității electrice, corespunzător valorii raportului $[FeCl_3] / [KH_2AsO_3]$, respectiv $[FeCl_3] / [KH_2AsO_4]$ de 1/3, ceea ce concordă cu formarea precipitatelor care au formula: $Fe(H_2AsO_3)_3$, (respectiv $Fe(H_2AsO_4)_3$. Deoarece ionii de $H_2AsO_3^-$ și $H_2AsO_4^-$ formează precipitate cu ionii de Fe (III), prezența lor nu este dorită în soluțiile utilizate la purificarea gazului brut de sinteză. Dacă se realizează un mediu bazic corespunzător valorilor $pH > 10$, concentrația în acești anioni este extrem de mică și insuficientă atingerii valorii produsului de solubilitate.

Pentru soluțiile obținute din K_2HAsO_3 sau K_2HAsO_4 și $FeCl_3$ se înregistrează două variații pronunțate ale conductibilității electrice, respectiv ale potențialului electric și densităților optice corespunzătoare valorii raporturilor molare $[FeCl_3] / [K_2HAsO_3 = 1/2$ și $2/3$; $[FeCl_3] / [K_2HAsO_4] = 1/2$ și $2/3$.

Aceasta se poate explica pe baza reacțiilor:

$$Fe^{3+} + 2\ HAsO_3^{2-} \rightleftharpoons [Fe(HAsO_3)_2]^- \quad (7)$$

$$2\ Fe^{3+} + 3\ HAsO_3^{2-} \rightleftharpoons Fe_2(HAsO_3)_3 \quad (8)$$

$$Fe^{3+} + 2\ HAsO_4^{2-} \rightleftharpoons [Fe(HAsO_4)_2]^- \quad (9)$$

$$2\ Fe^{3+} + 3\ HAsO_4^{2-} \rightleftharpoons Fe_2(HAsO_4)_3 \quad (10)$$

Prin introducerea soluției de $FeCl_3$ în soluție de K_3AsO_3 sau de K_3AsO_4 se observă variații ale potențialului electric, conductibilității electrice și densității optice ale acestor soluții pentru rapoartele $[Fe^{3+}] / [AsO_3^{3-}]$, respectiv $[Fe^{3+}] / [AsO_4^{3-}]$ egale cu 1 : 2 și 1 : 1. Pentru valorile acestor rapoarte corespund ionii complecși $[Fe(AsO_3)_2]^{3-}$, $[Fe(AsO_4)_2]^{3-}$ și, respectiv, compușii care au formulele $FeAsO_3$ și $FeAsO_4$.

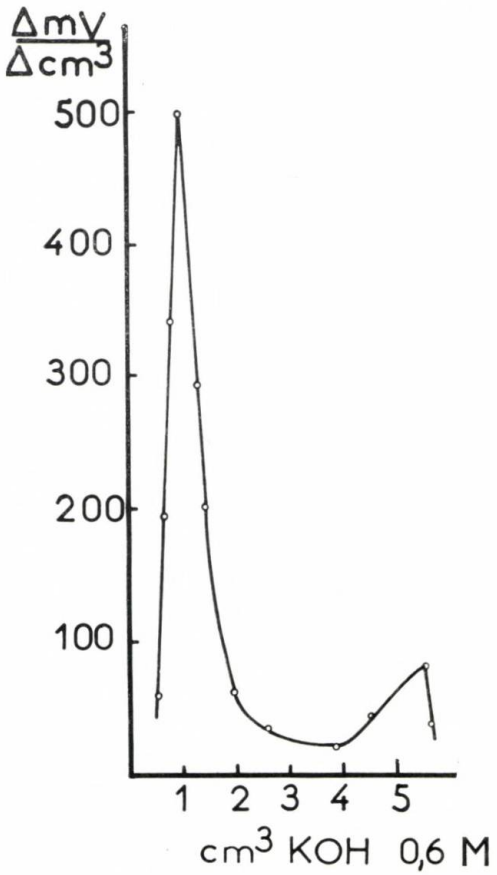


Fig. 6. Titrarea potențiometrică diferențială a soluției formate din 10 cm³ H_3AsO_3 0,13 M și 1 cm³ $FeCl_3$ 0,2 M cu soluție de KOH 0,6M.

Dacă se adaugă 1 cm³ soluție $FeCl_3$ 0,2 M la 10 cm³ soluție H_3AsO_3 0,13 M nu se formează noi compuși (precipitate sau compuși solubili). Pe măsură ce se adaugă acestui amestec o soluție de KOH 0,6 M, apare un precipitat care se dizolvă în continuare la un adaos mai mare de hidroxid (fig. 6). Fenomenul se repetă asemănător dacă se dublează cantitatea de $FeCl_3$ adăugată.

Explicația apariției și dizolvării acestor precipitate s-ar putea da astfel: acidul arsenios este un acid foarte slab. Pe măsură ce se adaugă KOH se formează mai întîi anionii $H_2AsO_3^-$, care precipită Fe^{3+} ca $Fe(H_2AsO_3)_3$ și la un adaos în continuare de KOH se formează și AsO_3^{3-}, care complexează ionii de Fe^{3+} în $[Fe(AsO_3)_2]^{3-}$, în acest fel dizolvîndu-se precipitatul. Dacă se adaugă o cantitate foarte mare de KOH, apare din nou un precipitat, probabil o sare bazică sau hidroxid de fier.

Toți complecșii solubili ai fierului, formați cu soluțiile de arseniți sau arseniați de potasiu se distrug în mediu puternic alcalin, trecînd în săruri bazice și hidroxid de fier.

Din experimentările de laborator rezultă că sub acțiunea clorurii ferice asupra arseniatului de potasiu de concentrație 2M la $pH > 12$, se formează o suspensie coloidală care conține $Fe(AsO_2)_3 \cdot 2{,}5\ Fe_2O_3 \cdot XH_2O$. Aceste rezultate concordă și cu lucrările altor autori [5,6].

Concluzii

1. Studiul comportării ionilor de Fe^{3+} și Fe^{2+} în soluții de arseniți și arseniați prezintă importanță teoretică și practică; importanța teoretică constă în stabilirea formulelor unor ioni complecși ai Fe(III) și a domeniului lor de stabilitate în soluțiile apoase de arseniți și arseniați: importanța practică provine din posibilitatea cunoașterii și prevenirii apariției precipitatelor în leșiile de spălare a gazului brut de sinteză a amoniacului, pe baza rezultatelor experimentale ale acestei lucrări.

2. S-a scos în evidență comportarea diferită a ionilor de Fe^{2+} și Fe^{3+} în soluții de arseniți și arseniați: ionii de Fe^{2+} formează numai precipitate sau se oxidează la Fe^{3+}, iar ionii de Fe^{3+} pot să formeze combinații complexe solubile, precipitate sau să se reducă la Fe^{2+}.

3. Menținerea unui raport constant de $\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ este hotărîtor în apariția precipitatelor și a combinațiilor complexe în soluțiile de arseniți și arseniați de potasiu, care conțin ioni de Fe(II) și Fe(III).

4. Ionii de Fe^{3+} în prezența tuturor speciilor de anioni proveniți de la disocierea arseniților și arseniaților au o tendință mai pronunțată de a forma complecși solubili decît precipitate.

Bibliografie

1. Pascal, P., Nouveau traité de chimie minèreale, Masson Ed., **XVIII**, Paris, 1959.
2. Guerin, H., C.R., **240**, 1955, p. 2 409.
3. Barstone, L., J. Chem. Soc., **131**, 1929, p. 1 759.
4. Jellinek, S., Z. Electrochem., **30**, 1924, p. 477.
5. Bhattacharya, I., J. Indian Chem. Soc., **26**, 1949, p. 530.
6. Alexeev, V., Analyse qualitative, Mir Ed., Moscou, 1970.

STOIAN PETRESCU
VALERIA PETRESCU
MIHAI LUNCESCU
DUMITRU TĂNASE

Determinarea curentului electric de difuziune în porii cărbunelui activ

D.C. 661.183.2

The description is given of an original experimental method for determining the diffusion currents in the pores of a charcoal working as chlorine electrode adsorbed in the melted system Ag Cl + KCl at 400°C.

În studiul mecanismului proceselor de electrod în săruri topite, o importanță deosebită o are studiul electrodului halogen—cărbune activ.

Anterior, s-a făcut o serie de studii ale adsorbției electrochimice în amestecul topit AgCl + KCl cu electrodul clor—cărbune activ, utilizîndu-se metoda curbelor încărcare — descărcare galvanostatică [1—4]. În aceste studii experimentale s-a constatat că apare un potențial remanent [4]. Electrodul de cărbune a fost supus unei polarizări anodice galvanostatice pînă la o valoare constantă a potențialului de electrod (curba *ab*, fig. 1). Pe această porțiune are loc reacția:

$$Cl^- = Cl\ (ads) + e \qquad (1)$$

Electrodul de cărbune activ a fost supus apoi unei polarizări catodice galvanostatice pînă la valoarea zero a potențialului de electrod (curba *bc*, fig. 1). Reacția care are loc este opusă reacției (1). În acest moment s-a întrerupt curentul de descărcare. S-a observat o creștere „de la sine" a potențialului, numită curbă de relaxare (*c.d*). Creșterea potențialului „de la sine" a sugerat prezența unui fenomen de difuziune a clorului în porii cărbunelui activ. Procesul de difuziune a fost explicat și studiat cantitativ în studii anterioare [5], cu ajutorul modelului porului parțial umplut.

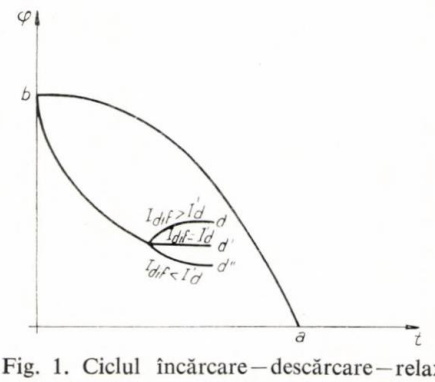


Fig. 1. Ciclul încărcare—descărcare—relaxare:
ab — curba de polarizare anodică I_i = 0,1 A; *bc* — curba de polarizare catodică I_d = 0,05—0,15 A; *cd*, *cd'* și *cd''* — curbe de polarizare catodică cu I_d = 0,01—0,09 A.

În figura 2, este reprezentat un por parțial umplut cu topitură. La încărcare (polarizare anodică), clorul din topitură trece sub formă adsorbită pe suprafața porului. Apare un gradient de concentrație între zona udată a porului și punga de gaz. Ca urmare, o parte din clorul depus la interfața sare topită—cărbune difuzează în punga de gaz a porului, acest lucru generînd un curent de difuziune I_{dif}. Dacă polarizarea anodică se face pînă la palier, atunci se ajunge la un echilibru de concentrație între cele două compartimente. În urma unei polarizări catodice (descărcare), acest echilibru se deplasează, prin scoaterea clorului de la interfața cărbune—topitură. Apare un gradient de concentrație invers față de situația anterioară. Acest gradient generează un curent de difuziune orientat invers, de la punga de gaz către topitură (fig. 2, b). Întrerupînd polarizarea catodică după un anumit timp, 2—6 min, curentul de difuziune se manifestă prin creșterea potențialului electrodului de la sine. Dar desorbția termică ar trebui să provoace o scădere a potențialului. Creșterea potențialului în funcție de timp este, deci, determinată de existența curentului de difuziune. Pe baza curbelor de relaxare φ/t, într-o lucrare anterioară [5] s-au obținut valori orientative ale curentului de difuziune I_{dif}.

Această lucrare își propune determinarea mai exactă a valorii curentului de difuziune I_{dif}.

În acest scop s-a procedat la o polarizare anodică cu I_i = 0,1 A, pînă la atingerea echilibrului, urmată de o polarizare catodică de 2—6 min, cu un curent I_d = 0,05—0,15 A. Apoi, s-a continuat

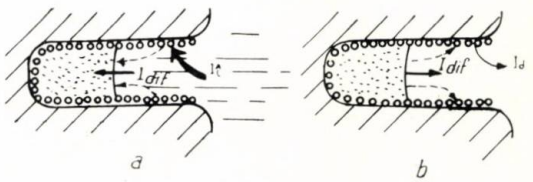


Fig. 2. Modelul porului parțial umplut.
a — polarizare anodică; *b* — polarizare catodică.

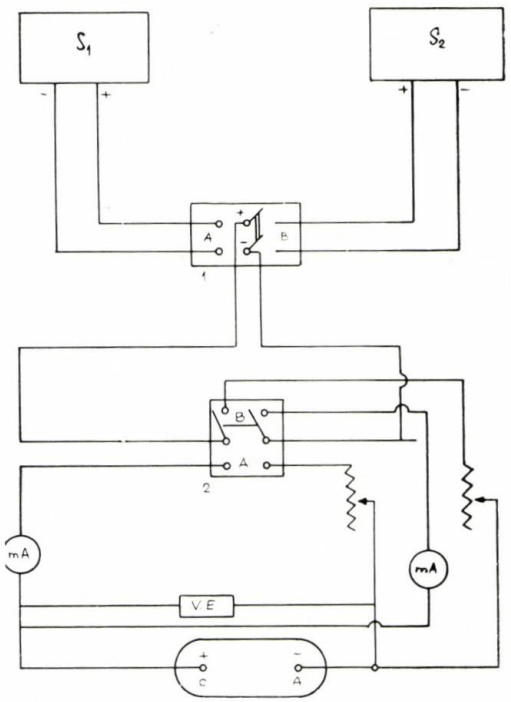


Fig. 3. Schema instalației pentru determinarea curentului de difuziune I_{dif}.

polarizarea catodică cu un curent mai mic decît cel anterior, de ordinul de mărime presupus al curentului de difuziune I'_d = 0,01—0,09 A. S-a realizat instalația experimentală a cărei schemă este dată în figura 3.

Cu comutatoarele *1* și *2* pe poziția *A* se efectuează polarizarea anodică, apoi comutatorul *2* se trece pe poziția *B;* schimbînd polaritatea se desfășoară polarizarea catodică I_d = 0,1 A timp de 2—6 min, după care comutatorul *1* se schimbă pe poziția *B*, continuînd polarizarea catodică cu un curent mai mic I'_d = 0,01—0,09 A. S-a urmărit la un voltmetru electronic variația în timp a potențialului cărbunelui, în timpul celei de-a doua polarizări catodice cu I'_d = 0,01—0,09 A.

Alura curbelor de relaxare obținute depinde de faptul dacă curentul de difuziune este mai mare, mai mic sau egal cu curentul celei de-a doua polarizări catodice. Efectuînd succesiunea de procese *abcd*, menținînd constante I_i și I_d și modificînd I'_d în limitele I'_d = 0,01—0,09 A, se obține un spectru al curbelor de relaxare asemănător cu cel din figura 1 corespunzător curbelor *cd* (cazul $I_{dif} > I'_d$), *cd'* (cazul $I_{dif} = I'_d$) și *cd''* (cazul $I_{dif} < I'_d$). În situația în care curentul de polarizare catodică I'_d este egal cu curentul de difuziune I_{dif} se obține o curbă φ/t orizontală *cd'*.

Pentru a se vedea variația valorii curentului de difuziune I_{dif} cu intensitatea de descărcare I_d, s-au efectuat experiențe cu diverse valori ale lui I_d = 0,05—0,15 A. Deci, s-au obținut trei categorii de curbe de polarizare catodică:

1. I_i = 0,1 A I_d = 0,05 A I'_d = 0,01—0,03 A
2. I_i = 0,1 A I_d = 0,1 A I'_d = 0,01—0,06 A
3. I_i = 0,1 A I_d = 0,15 A I'_d = 0,01—0,09 A

Pentru a se vedea influența duratei primei polarizări catodice la fiecare din aceste categorii s-au obținut curbe de polarizare cu t_d = 2,4 și 6 min pe domeniul de intensități I_d arătat.

Din figura 4 se vede că curentul de difuziune I_{dif} este mai mic decît 0,01 A, deoarece toate curbele cu I'_d = 0,01—0,03 A sînt descrescătoare. Sensibilitatea aparatelor nu a permis stabilirea valorii exacte a lui I_{dif} în acest caz. În figura 5 sînt reprezentate curbe de polarizare catodică efectuate cu I_d = 0,1 A, t_d = 4 min.; se vede clar că pentru I'_d = 0,01 A—0,03 A curbele φ/t sînt ascendente, deci $I_{dif} > I'_d$, adică $I_{dif} > 0{,}03$ A. Curba obținută pentru I'_d = 0,04 ne face să deducem că $I_{dif} = I_d$ = 0,04 A. În tabelul 1 sînt sistematizate rezultatele obținute.

Se observă că valoarea curentului de difuziune crește atît cu intensitatea de descărcare I_d, cît și cu timpul de descărcare. Aceasta era de așteptat întrucît

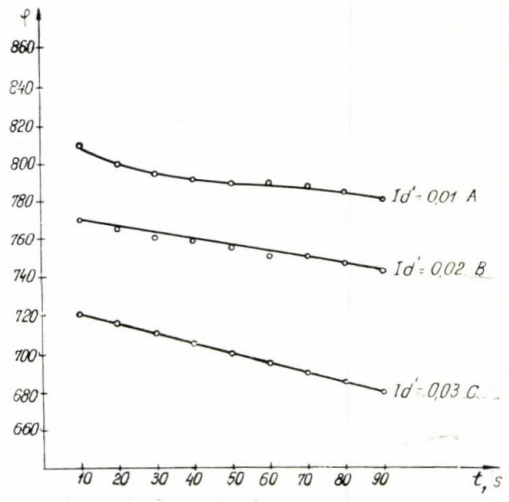


Fig. 4. Curbe de polarizare catodică I_i = 0,1 A, I_d = 0,05 A, t_d = 2 min., I'_d = 0,01 — 0,03 A.

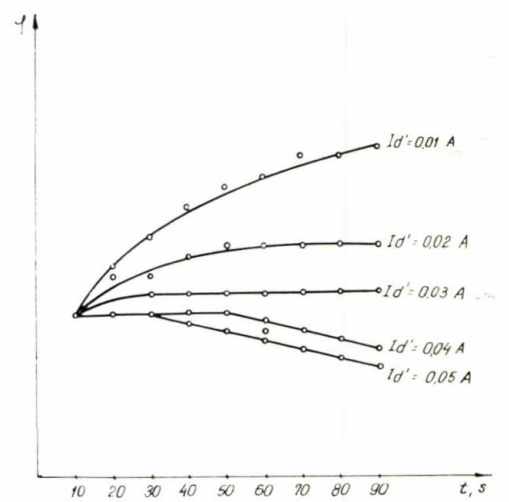


Fig. 5. Curbe de polarizare catodică I_i = 0,1 A, I_d = 0,1 A, t_d = 4 min., I'_d = 0,01 — 0,05 A.

gradientul de concentrație care se stabilește între punga de gaz și interfața electrod—topitură crește și el cu acești parametri.

Era de așteptat, de asemenea, ca pentru aceeași cantitate de clor Q desorbită în prima polarizare catodică (obținută cu I_d și t_d diferiți), curentul de difuziune să aibă valori egale sau apropiate. Aceasta, după cum se vede din datele obținute, se confirmă (tabelul 1). Valoarea obținută pe această cale pentru curentul de difuziune este aceeași cu cea obținută printr-o metodă aproximativă în studii anterioare [5]. Aceasta constituie o confirmare a modelului porului parțial umplut.

Este de menționat faptul că determinarea curentului de difuziune pe această cale oferă unele informații importante asupra posibilității de utilizare a electrozilor poroși studiați în calitate de electrod difuziv cu clor pentru pilele de combustie. În acest sens se constată că prin procedeul folosit electrodul de cărbune poros a funcționat pentru o durată de timp limitată (circa 50—90 s, fig. 5) ca un electrod difuziv, la intensități de curent de 0,03—0,04 A (potențialul menținîndu-se constant). În această situație curentul debitat de celulă (0,03—0,04 A) se datorește numai clorului difuzat prin pori, fără a se consuma din clorul adsorbit la interfața electrod — topitură, lucru dovedit prin constanța potențialului. Deci, se poate trage concluzia că un astfel de electrod, fiind alimentat cu clor prin interior, poate asigura intensități de curent de ordinul de mărime obținut (circa 0,05 A).

Tabelul 1

VALORILE CURENTULUI DE DIFUZIUNE I_{dif} PENTRU DIVERSE VALORI ALE LUI I_d ȘI t_d.

I_d A.	t_d min	$I_d t_d$ C	I_{dif} A
0,05	2	0,10	<0,01
	4	0,20	0,01
0,1	2	0,20	0,01
	4	0,40	0,04
	6	0,60	0,05
0,15	2	0,30	0,04
	4	0,60	0,04—0,05
	6	0,90	0,07

Bibliografie

1. Sternberg, S. și Galasiu, I., Rev. Roumaine Chim., **13**, 1968, p. 991.
2. Sternberg, S. și Galasiu, I., Rev. Roumaine Chim., **15**, 1970, p. 1 119.
3. Sternberg, S., Petrescu, V. și Galasiu, I., Rev. Roumaine Chim., **17**, 1972, p. 1 689.
4. Sternberg, S. și Petrescu, V., Rev. Roumaine Chim., **19**, 1974, p. 25.
5. Petrescu, S., Sternberg, S. și Petrescu, V., Rev. Roumanie Chim., **18**, 1973, p. 1 715.
6. Wasan, D. T., Schmidt, T. și Baker, B. S., Chem. Eng. Progr. Symp., 77, 1967, p. 16.
7. Swinkels A. J. și Seefurth, R. N., J. Electrochem. Soc., **115**, 1968, p. 994.
8. Argano, E. S., Schmidt, T. și Wasan, D. T. Chem. Eng. Progr. Symp. 77, 1967, p. 26.

* * *

Institutul național de refrigerare (comisia A2) și Centrul de cercetări din domeniul temperaturilor joase, Grenoble ICEC-6

A 6-a Conferință privind tehnica frigului și expoziția Alpes Congrés, Grenoble—Franța, 11—14 mai 1976

Cei ce doresc să participe la această conferință pe tema „Tehnologia refrigerării, aspecte de supraconductivitate și aplicațiile ei", vor trimite, titlul lucrării, numele autorilor și un rezumat de maximum 150 cuvinte, pînă la data de 15 noiembrie 1975.

După acceptarea lucrării participanții vor fi solicitați să trimită materialul integral, maximum 1500 cuvinte, pînă la data de 15 februarie, 1976, pentru a fi tipărit.

Rezumatul și lucrarea vor fi traduse în limba engleză.

Timpul acordat pentru susținerea comunicărilor, inclusiv discuțiile, vor fi de 20 minute.

Specialiștii sînt rugați să-și anunțe participarea pînă la data de 15 septembrie 1975, dată orientativă, înscrierea definitivă urmînd să se facă pînă la data de 1 aprilie 1976.

Taxa de participare inclusiv tipărirea lucrării este de 500 Fr.

Cu ocazia conferinței se va organiza un Centru expozițional. Firmele sau instituțiile interesate sînt rugate să-și anunțe participarea pînă la data de 15 noiembrie 1975 pe adresa secretariatului.

Corespondența se va face pe adresa:

ICEC-6-Secretary
Centre de Recherches sur les Très Basses Températures
P.B. 166 Centre de Tri
38 042 Grenoble
France

GHEORGHE ANDREESCU
IONEL ANTONESCU
ROBERT LIPKOVICS
MARIA MIHĂILESCU

Date de echilibru lichid—vapori pentru sistemul de hidrocarburi C_4 în prezență de acetonitril

D.C. 541.123.2

Some liquid — vapour equilibrium studies conducted on C_4 hydrocarbon systems in the presence of acetonitril as extractive distillation solvent are presented. An indirect method has been used for obtaining the liquid — vapour equilibrium data for binary systems of C_4 hydrocarbons — solvent. The method is based on the utilization of a coexistence equation of the phases for isothermic conditions. In order to integrate the phase coexistence equation, there has been used a digital computer for which an adequate programme has been worked out. The relative volatilities as against 1,3-butadiene of C_4 hydrocarbons, in the presence of acetonitrile as a function of hydrocarbon concentration in liquid phase, at different temperatures are presented.

Pentru proiectarea corectă și rațională a echipamentului de separare folosit din industria petrochimică, format îndeosebi din coloane de distilare de diferite tipuri, este absolut necesară cunoașterea cît mai aprofundată a datelor de echilibru lichid-vapori ale sistemelor implicate în anumite separări.

În acest scop au fost dezvoltate și puse la punct numeroase metode de studiere a echilibrului de fază lichid—vapori. Pe lîngă metodele directe, care utilizează o mare diversitate de aparate, o răspîndire tot mai mare au căpătat-o metodele indirecte, care pornesc de la proprietățile fizice ale componenților puri și ale amestecurilor.

În cazul sistemelor de hidrocarburi C_4, unde intervin presiuni ridicate, aplicarea metodelor directe de studiere a echilibrului lichid—vapori presupune rezolvarea unor probleme uneori greu de depășit. Se pot cita, însă, cazuri în care datele de echilibru au fost obținute pe cale directă [1, 2].

Datorită dezavantajelor metodelor directe de obținere a datelor de echilibru lichid—vapori, diferiți autori au dezvoltat o serie de metode care permit calcularea compozițiilor de echilibru în mod indirect, din măsurători asupra anumitor proprietăți ale amestecurilor. Metoda presiunii de vapori, elaborată de Ljunglin și Van Ness [3] și aplicată și la sistemele de hidrocarburi C_4 [4], se bazează pe utilizarea ecuației generale de coexistență a fazelor [1], dezvoltată dintr-o formă generalizată a ecuației Gibbs — Duhem:

$$\Psi \, dP + \Omega \, dT = (y_1 - x_1) d \ln \frac{\gamma_1^v}{\gamma_2^v} + \frac{y_1 - x_1}{y_1 (1 - y_1)} dy_1 \quad (1)$$

Pentru condiții izoterme, forma ecuației este:

$$\frac{dy}{dP} = \frac{\Psi - (1 - 2y_1) \; (y_1 - x_1) \; (\delta / RT)}{\frac{y_1 - x_1}{y_1 (1 - y_1)} - \frac{(y_1 - x_1) \; 2P}{RT}} \quad (2)$$

în care:

$$\delta = 2B_{12} - B_{11} - B_{22} \quad (3)$$

și:

$$\Psi = \frac{y_1 y_2 \; \delta - V^1 + x_1 B_{11} + x_2 B_{22}}{RT} + \frac{1}{P} \quad (4)$$

Coeficienții viriali secunzi B_{ii} ai componenților p puri și coeficienții viriali binari B_{ij} care intervin în ecuația [3] pot fi calculați cu ajutorul unor ecuații empirice [5, 6, 7].

Partea experimentală

Metoda presiunii de vapori pentru calcularea compozițiilor de echilibru, aplicată anterior la sistemul 1,3-butadienă — *n*-butan [4], a fost utilizată pentru următoarele sisteme binare de hidrocarburi C_4 și acetonitril:

n-butan—acetonitril; *1*-butenă—acetonitril; *trans-2*-butenă—acetonitril; *cis*-2-butenă—acetonitril; *1,3*-butadienă — acetonitril.

Pentru calcularea compoziției vaporilor în echilibru cu lichidul, folosind ecuația (2), a fost necesară obținerea pe cale experimentală a izotermelor P—x ale sistemelor studiate. În acest scop a fost utilizat un aparat de tipul izoteniscop. Atît aparatul, cît și metoda de lucru și verificarea sa au fost descrise pe larg în lucrarea precedentă [4].

În scopul obținerii izotermelor P—x, pentru sistemele menționate au fost efectuate determinări ale presiunii de vapori pentru amestecuri de compoziție între 0 și 20% mol hidrocarbură în fază lichidă, la diferite temperaturi.

Compoziția vaporilor în echilibru cu lichidul de concentrație cunoscută a fost calculată cu ajutorul ecuației generale de coexistență a fazelor (2). Integrarea ecuației a fost efectuată cu ajutorul unui calculator digital de tipul Hewlett — Packard. Schema logică a programului utilizat este prezentată în figura 1.

Coeficienții viriali secunzi ai hidrocarburilor C_4 au fost calculați cu ecuația (5) dată de Prausnitz [5, 7].

$$\frac{P_{ci} \cdot B_{ii}}{R \cdot T_{ci}} = f^{(0)}_{B(Tr)} + \omega_i \cdot f^{(1)}_{B(Tr)} \quad (5)$$

în care:

$$\omega_i = - \lg \left(\frac{P_i^S}{P_{ci}} \right) - 1{,}00 \quad (6)$$

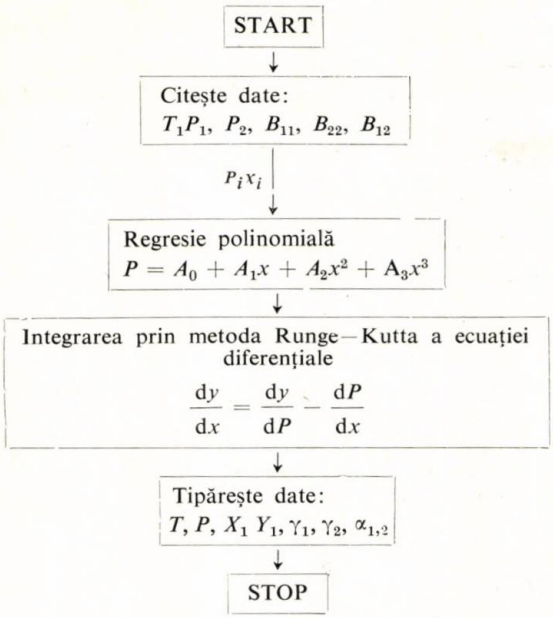


Fig. 1. Schema logică a programului de integrare a ecuației generale de coexistență a fazelor, cu ajutorul calculatorului Hewlett—Packard.

$$f^{(0)}_{B(Tr)} = 0{,}14445 - \frac{0{,}330}{Tr} - \frac{0{,}1385}{Tr^2} - \frac{0{,}0121}{Tr^3} \quad (7)$$

$$f^{(1)}_{B(Tr)} = 0{,}073 + \frac{0{,}46}{Tr} - \frac{0{,}50}{Tr^2} - \frac{0{,}097}{Tr^3} - \frac{0{,}0073}{Tr^8} \quad (8)$$

Coeficientul virial al acetonitrilului a fost obținut cu relația (9), aparținînd lui B l a c k [6], în care sînt date și valorile parametrilor A', B', C', D', E' și m din ecuația (12):

$$\beta^\circ = b - a\ \Sigma^\circ / RT \quad (9)$$

unde:

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (10)$$

$$a = \frac{27\ bRT_c}{8} \quad (11)$$

$$\Sigma^\circ = A' + \frac{B'}{Tr} - \frac{C'}{Tr^2} + \frac{D'}{Tr^3} + \frac{64E'}{27Tr\,m} \quad (12)$$

Coeficientul virial binar B_{ij} a fost calculat tot în funcție de parametrii critici [8], folosind ecuația (13):

$$\frac{P_{cij} \cdot B_{ij}}{R \cdot T_{cij}} = f^{(0)}_{B(Tr)} + \omega_{ij} \cdot f^{(1)}_{B(Tr)} \quad (13)$$

în care:

$$T_{cij} = \sqrt{T_{ci} \cdot T_{cj}} \quad (14)$$

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2}(\omega_i + \omega_j) \quad (15)$$

$$P_{cij} = \frac{4 \cdot T_{cij}\left(\frac{P_{ci} \cdot V_{ci}}{T_{ci}} + \frac{P_{cj} \cdot V_{cj}}{T_{cj}}\right)}{\left(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}\right)^3} \quad (16)$$

Fiind cunoscute datele $P - x - y$ la diferite temperaturi, s-au calculat coeficienții de activitate ai celor doi componenți în faza lichidă, ținînd cont și de neidealitatea fazei vapori [9], cu ajutorul ecuațiilor (17) și (18):

$$\ln \gamma_1 = \frac{\ln P \cdot y_1}{P_1^0 x_1} + \frac{\left(B_{11} - V_1^{0L}\right)\left(P - P_1^0\right) + \delta P (1 - y_1)^2}{RT} \quad (17)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{\ln P \cdot y_2}{P_2^0 x_2} + \frac{\left(B_{22} - V_2^{0L}\right)\left(P - P_2^0\right) + \delta P (1 - y_2)^2}{RT} \quad (18)$$

Din datele de echilibru lichid — vapori ale sistemelor binare de hidrocarburi C_4 — acetonitril s-au calculat volatilitățile relative ale hidrocarburilor C_4 în prezența solventului cu ajutorul ecuației (19) a lui K o g a n [10]:

$$\log \frac{\alpha_{1,2,s}}{\alpha_{1,2}} = \frac{Q_1 - Q_2}{1 - x_s} \quad (19)$$

în care valorile funcțiilor Q pentru sistemele binare sînt date de ecuația (20):

$$Q = \int_o^x \log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad (20)$$

Izotermele sistemelor binare, de hidrocarburi C_4 — acetonitril în intervalul de 0 —20% mol hidrocarbură în fază lichidă, obținute experimental, la diferite temperaturi sînt prezentate în figurile 2—4.

Programul întocmit pentru calculator a cuprins calcularea din aceste date a compoziției fazei vapori, a coeficienților de activitate, precum și a volatilităților relative ale hidrocarburilor C_4 menționate, față de acetonitril, în funcție de concentrație și temperatură.

Cu ajutorul ecuației (19) s-au calculat volatilitățile relative ale *n*-butanului; 1-butenei, *trans*-2-butenei și *cis*-2-butenei, față de 1,3-butadienă; în prezență de acetonitril uscat. Variația volatilității relative a acestor sisteme cu temperatura este prezentată în figurile 5—8.

În tabelul 1 sînt prezentate volatilitățile relative medii ale hidrocarburilor C_4 față de 1,3-butadienă, în absența și în prezența solventului (conc. 80%).

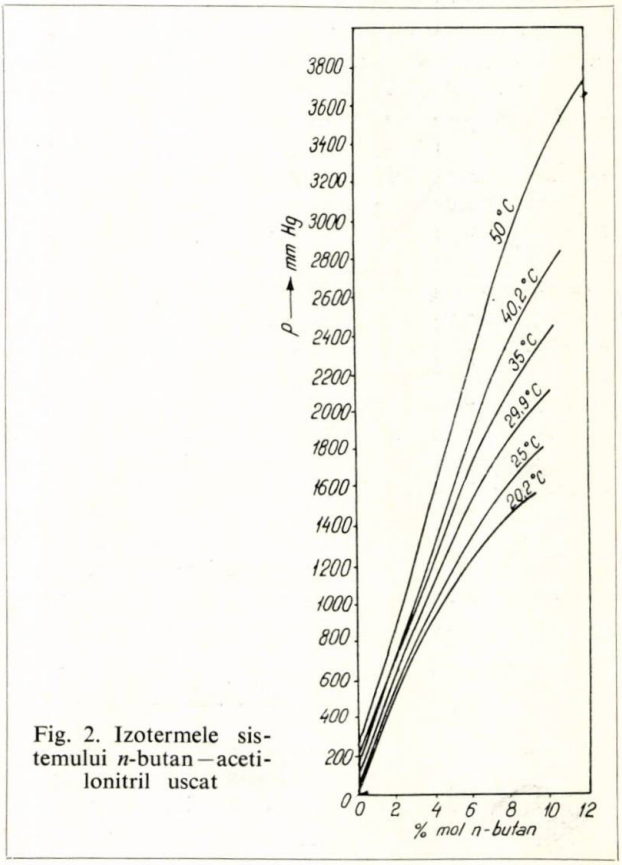


Fig. 2. Izotermele sistemului *n*-butan—acetilonitril uscat

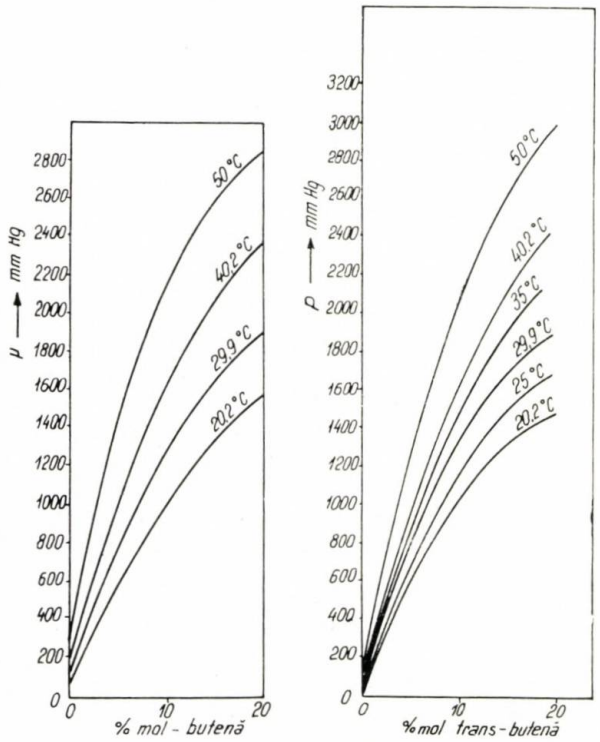


Fig. 3. Izotermele sistemelor binare de 1-butenă și, respectiv, *trans*-butenă-acetonitril uscat.

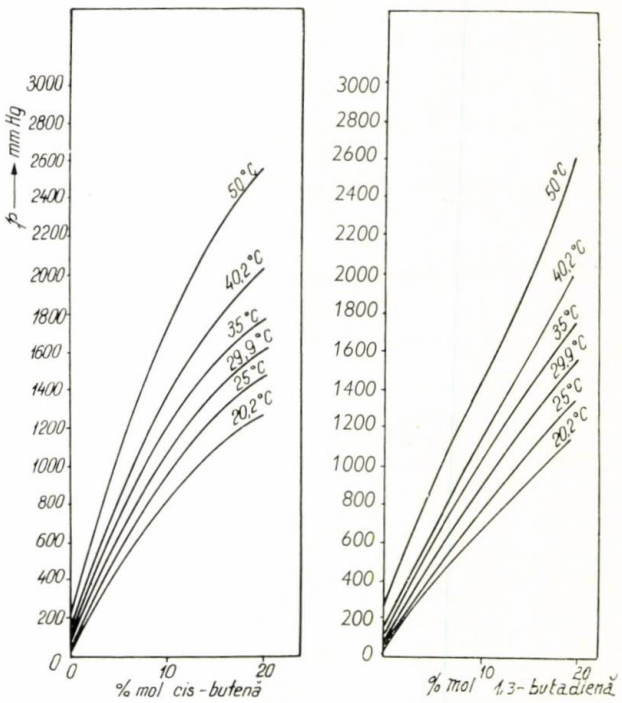


Fig. 4. Izotermele sistemelor binare de *cis*-butenă și respectiv, 1,3-butadienă-acetonitril uscat.

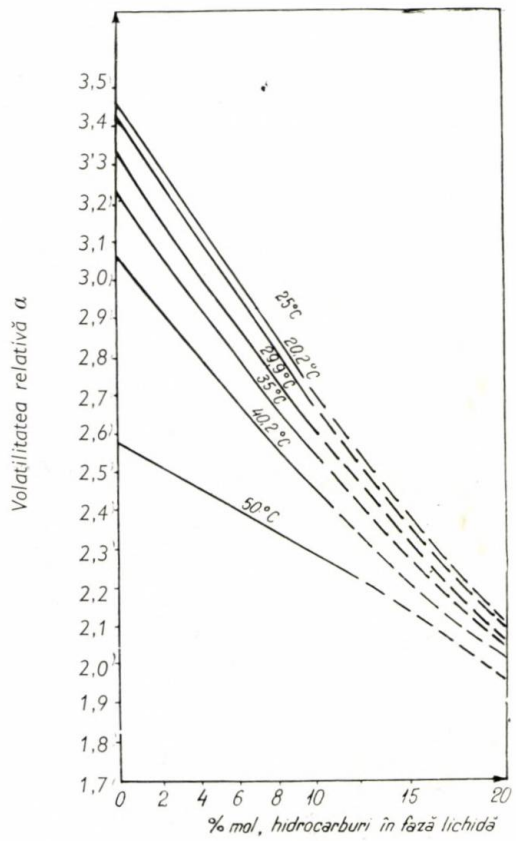


Fig. 5. Volatilitatea relativă a *n*-butanului față de 1,3-butadienă, la diferite temperaturi, în prezență de acetonitril uscat.

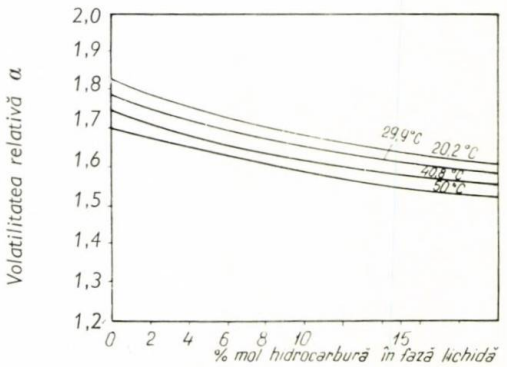


Fig. 6. Volatilitatea relativă a 1-butenei față de 1,3-butadienă, la diferite temperaturi, în prezență de acetonitril uscat.

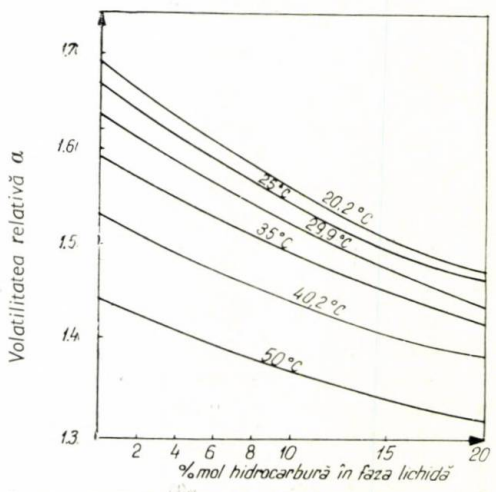


Fig. 7. Volatilitatea relativă a *trans*-butenei față de 1,3-butadienă, la diferite temperaturi, în prezență de acetonitril uscat.

Tabelul 1

VOLATILITĂȚILE RELATIVE ALE HIDROCARBURILOR C_4 ÎN ABSENȚA ȘI ÎN PREZENȚA ACETONITRILULUI

Component	*n*-butan	1-butenă	*trans*-2-butenă	*cis*-2-butenă	1,3-butadienă
α fără solvent [11]	0,870	1,046	0,848	0,775	1,000
α* în prezență de solvent	2,040	1,633	1,417	1,180	1,000

* media între 20 și 50°C

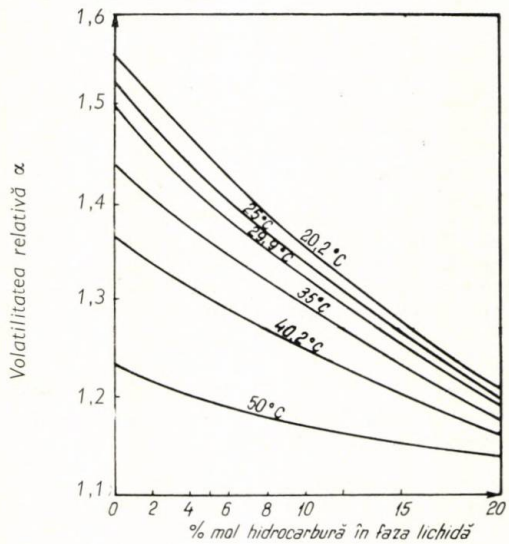


Fig. 8. Volatilitatea relativă a *cis*-butenei față de 1,3-butadienă, la diferite temperaturi, în prezență de acetonitril uscat.

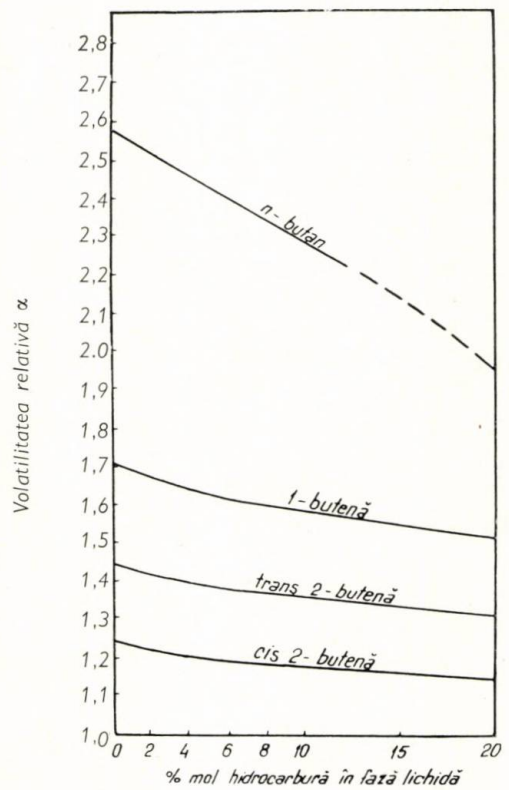


Fig. 9. Volatilitatea relativă a hidrocarburilor C_4 față de 1,3-butadienă, în prezența de acetonitril uscat la temperatura de 50°C.

După cum rezultă din tabelul 1, *cis*-2-butena manifestă cea mai mică volatilitate relativă față de 1,3-butadienă în prezența acetonitrilului. Cu toate acestea, în cazul separării butenelor de butadienă folosind ca solvent acetonitrilul, adevăratul component-cheie ușor trebuie considerat *trans*-2-butena, deoarece separarea izomerului *cis* poate fi realizată mai ușor prin simplă fracționare, după îndepărtarea celorlalte butene cu ajutorul solventului.

În figura 9 este prezentată variația volatilităților relative ale hidrocarburilor C_4 studiate, față de 1,3-butadienă în prezență de acetonitril uscat, în funcție de concentrația de hidrocarbură în faza lichidă, la temperatura de 50°C. După cum se constată, volatilitatea relativă a *n*-butanului față de 1,3-butadienă prezintă o scădere mai accentuată cu creșterea concentrației de hidrocarbură în solvent, spre deosebire de butene, a căror volatilitate relativă față de 1,3-butadienă manifestă o scădere mai lentă.

Concluzii

În scopul obținerii datelor de echilibru lichid-vapori pentru sistemele binare de hidrocarburi C_4 — acetonitril, a fost utilizată o metodă indirectă, bazată pe măsurarea presiunii de vapori a amestecurilor de compoziție cunoscută, cu ajutorul unui aparat de tip izoteniscop.

Izotermele obținute au servit la calcularea compozițiilor de echilibru cu ajutorul ecuației generale de coexistență a fazelor, dezvoltată de Ljunglin și Van Ness, și apoi la calcularea coeficienților de activitate ai componenților sistemelor binare. Integrarea ecuației de coexistență s-a efectuat cu ajutorul unui calculator digital de tipul Hewlett — Packard, pentru care a fost întocmit un program adecvat.

Datele de echilibru lichid — vapori pentru sistemele binare de hidrocarbură C_4 — solvent au servit la calcularea volatilităților hidrocarburilor C_4 față de 1,3-butadienă, în prezență de acetonitril, la diferite temperaturi, necesare proiectării coloanelor de fracționare.

Bibliografie

1. Mertes, T. S. și Colburn, A. P., Ind. Eng. Chem., **39**, 1947, p. 787.
2. Ewanchyna, J. E. și Ambridge, C., Can. J. Of Chem. Eng., febr. 1958, p. 19.
3. Ljunglin, J. J. și Van Ness, H. V., Chem. Eng. Sci. **17**, 1962, p. 531.
4. Andreescu, Gh., Antonescu, I., Lipkovics, R. și Mihăilescu, M., Petrol și gaze, **25**, nr. 6, 1974, p. 323.
5. Pransnitz, J. M., Amer. Inst. Chem. Eng. J., **5**, 1959, p. 3.
6. Black, C., Ind. Eng. Chem, **50**, 1958, p. 391.
7. Pransnitz, J. M., Eckert, C. A., Orye, R. V. și O'Conell J. B., Computer calculations for multicomponent vapor-liquid equilibria, Prentice — Hall Englewood Cliffs, N.Y. 1967.
8. O'Conell, J. P. și Prausnitz, J. M., Ind. Eng. Chem. (P.D.D.) **6**, 1967, p. 245.
9. Van Ness, H. V., Chem. Eng. Data, **12**, 1967, p. 277.
10. Kogan, V. B., Zhur. Priklad. Khim., **30**, 1958, p. 1863.
11. Evans, H. D. și Sarno, D. H., World Petrol. Congr. Proc. 7-th 1967, p. 259.

IONEL GRIGORIU
CONSTANTIN CALISTRU
ION BALASANIAN

Modelarea procesului de prăjire a piritelor în strat fluidizat. II. Folosirea datelor cinetice obținute în „strat fix monogranular" la modelarea procesului în strat fluidizat

DC. 66.096.5.001.57.661.25

It has been experimentally checked that the kinetic data obtained by modelling the process in "fixed monogranular layer" can be used for modelling the pyrite oxidating roasting process in fluidized layer. By using the values of the maximum consumption time of granules of different sizes, determined in the "fixed monogranular layer" and the equations of the mathematical model of the reactor in fluidized layer without driving the solid in the layer (Yagi and Kunii model) for the possible macrokinetic models, it has been possible to calculate the kinetic curves $\eta - \tau$. The kinetic curves calculated have been compared with the experimental kinetic curves obtained in a fluidized-layer reactor without solid driving. The agreement of the experimental kinetic curves $\eta - \tau$ with the calculated kinetic curves confirms the mechanisms of the process established in "fixed monogranular layer" as well as in fluidized layer.

Cercetarea macrocineticii unui proces chimic industrial presupune, mai întîi, rezolvarea unei probleme deosebit de importante, și anume stabilirea modelului de contact pentru experiențe la scară de laborator, astfel încît rezultatele obținute să poată fi folosite pentru descrierea matematică a procesului în reactorul industrial.

Dat fiind faptul că, în etapa actuală, procesul de prăjire oxidantă a piritelor se realizează la scară industrială, cu precădere în reactoare în strat fluidizat, pentru cercetarea de laborator s-a elaborat modelul de contact solid-gaz „strat fix monogranular", model ce reproduce, în mare măsură, contactul solid-gaz, specific stratului fluidizat [1]. În condițiile modelului de contact „strat fix monogranular", un element macrostructural particulă de solid — fază gazoasă înconjurătoare se comportă aproximativ similar ca în strat fluidizat, iar descrierea matematică a procesului se poate face folosind modelul granulei cu miez nereacționat [2].

În aceste condiții, datele cinetice obținute prin modelarea procesului în „strat fix monogranular" pot fi folosite pentru descrierea matematică a procesului în strat fluidizat, utilizînd, desigur, modelele matematice specifice stratului fluidizat [3, 4, 5].

În această lucrare, autorii și-au propus verificarea experimentală a acestei ipoteze. În acest scop s-a cercetat macrocinetica procesului de prăjire a piritelor în „strat fix monogranular" și în strat fluidizat. Datele experimentale obținute au permis stabilirea modelelor macrocinetice și matematice ale procesului, la desfășurarea acestuia în cele două modele de contact [6—10], și verificarea experimentală a ipotezei date, folosind modelul matematic al reactoarelor în strat fluidizat, elaborat de Yagi și Kunii [2].

Verificarea acestei ipoteze prezintă o deosebită importanță pentru cercetarea științifică în domeniul ingineriei proceselor chimice, cît și pentru practica industrială, în sensul că rezultatele obținute la scară de laborator în condiții similare cu cele din reactorul industrial pot fi folosite la modelarea și optimizarea reactoarelor industriale.

Metodica cercetării experimentale

Metodica cercetării experimentale a macrocineticii procesului de prăjire a piritelor în strat fluidizat a fost descrisă în lucrări anterioare [9, 10]. Determinările experimentale au fost efectuate folosind o pirită cu 49% S_T de granulație dp = 0,0950, 0,2575 și 0,5650 mm. Temperatura în strat a fost menținută constantă și egală cu 800°C cu ajutorul unui termocuplu legat la un milivoltmetru termoregulator. Viteza de fluidizare a fost de 0,55 m/s. Sulful util, transformat în SO_2, s-a determinat prin absorbția SO_2 format în vase de absorbție, ce conțin un număr măsurat de mililitri NaOH n/10 și H_2O_2 3%. Astfel, s-a determinat gradul de transformare a sulfului util în funcție de timp.

În reactorul experimental s-a lucrat fără antrenarea particulelor de solid, iar alimentarea s-a făcut cu particule de pirită de aceleași dimensiuni. Curbele cinetice experimentale sînt prezentate în figura 1.

Interpretarea rezultatelor experimentale

În lucrări anterioare [6—10] au fost prezentate concluzii referitoare la modelarea macrocinetică și matematică a procesului de prăjire a piritelor în „strat fix monogranular" și în strat fluidizat. Determinările experimentale și interpretarea acestora arată că mecanismul procesului de prăjire la realizarea acestuia după cele două modele de contact este același.

Modelarea procesului de prăjire a piritelor în „strat fix monogranular" a permis calculul timpului maxim de consum al granulelor de diverse mărimi pentru diverse condiții de experimentare. Folosind valorile timpului maxim de consum al granulelor, determinate în „strat fix monogranular", și ecuațiile modelului matematic al reactorului în strat fluidizat

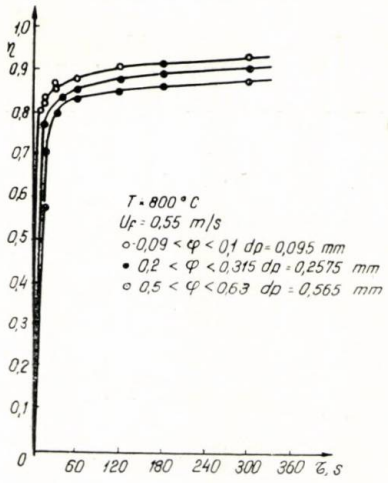


Fig. 1. Variația gradului de transformare a sulfului util în funcție de timp și granulație.

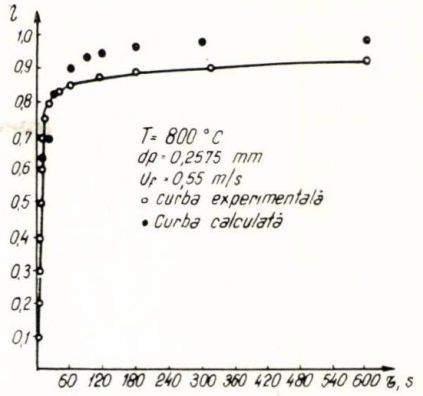


Fig. 3. Curbele cinetice $\varepsilon - \tau$, experimentală și calculată, pentru granulația $dp = 0{,}2575$ mm.

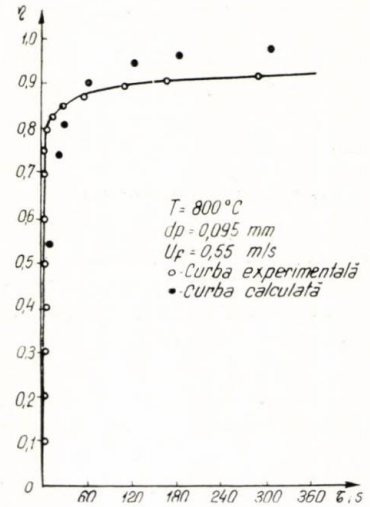


Fig. 2. Curbele cinetice $\eta_i - \tau$, experimentală și calculată, pentru granulația $dp = 0{,}0950$ mm.

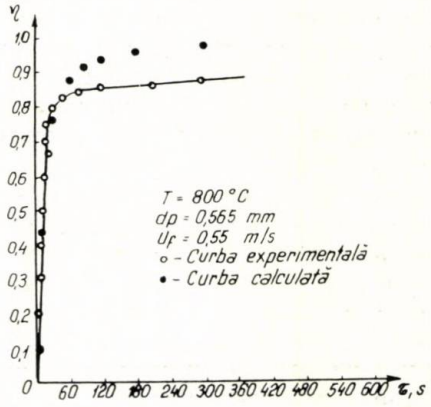


Fig. 4. Curbele cinetice $\eta_i - \tau$, experimentală și calculată, pentru granulația $dp = 0{,}5650$ mm.

fără antrenarea solidului, s-au calculat curbele cinetice $\eta_i - \tau$, care au fost comparate cu curbele cinetice experimentale, obținute în reactorul în strat fluidizat.

Calculele au fost efectuate la o mașină cifrică de calcul Olivetti Programma 101, iar rezultatele obținute pentru cele trei modele macrocinetice posibile sînt prezentate în continuare.

1. *Modelul macrocinetic — transferul O_2 prin faza gazoasă*

Rezolvarea modelului matematic s-a făcut pentru granulațiile $dp = 0{,}0950$, 0,2575 și 0,5650 mm. Timpul maxim de consum al granulelor de dimensiunile arătate, determinat experimental în „strat fix monogranular", la desfășurarea procesului după modelul macrocinetic transferul O_2 prin faza gazoasă, are valorile 12, 71, și 16,8 s [10].

Prin rezolvarea modelului matematic în aceste condiții s-au obținut curbele cinetice calculate $\eta_i - \tau$. În figurile 2, 3 și 4 sînt prezentate curbele cinetice experimentale și calculate pentru cele trei granulații.

Analiza diagramelor din aceste figuri arată o bună concordanță a curbelor experimentale și calculate pentru intervalul $\eta_i = 0{,}00$—0,80, respectiv pentru intervalul η_i, în care procesul de prăjire este determinat de transferul O_2 prin faza gazoasă.

Concordanța dintre curbele cinetice experimentale și curbele cinetice calculate în intervalul arătat confirmă mecanismul procesului de prăjire a piritelor stabilit de autorii acestui studiu atît în „strat fix monogranular", cît și în strat fluidizat [6—10].

2. *Modelul macrocinetic — transferul O_2 prin crusta de oxizi*

Rezolvarea modelului matematic s-a făcut pentru granulațiile $dp = 0{,}0950$, 0,2575 și 0,5650 mm. Timpul maxim de consum al granulelor de dimensiunile arătate, în condițiile desfășurării procesului

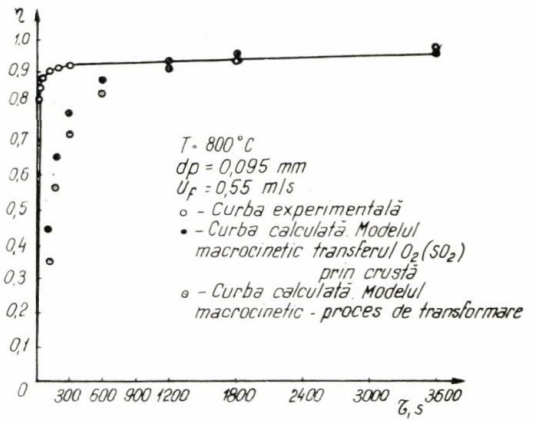


Fig. 5. Curbele cinetice, experimentală și calculată, pentru granulația dp = 0,0950 mm.

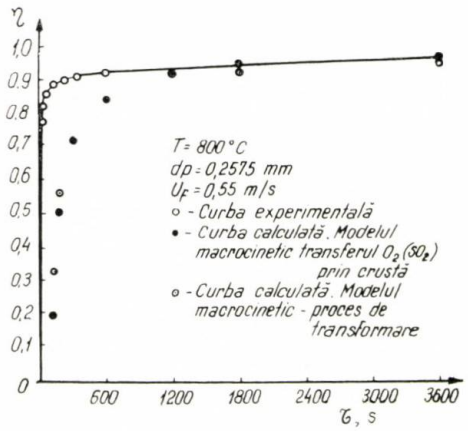


Fig. 6. Curbele cinetice, experimentală și calculată pentru granulația dp = 0,2575 mm.

după modelul macrocinetic transferul O_2 prin crustă, determinat experimental în „strat fix monogranular" are valorile 435, 602 și 856 s [10].

În figurile 5, 6 și 7 sînt prezentate curbele cinetice experimentale și calculate pentru cele trei granulații.

Analiza diagramelor din aceste figuri arată o bună concordanță a curbelor experimentale și calculate pentru $\eta_i > 0{,}90$, respectiv în intervalul η_i, în care procesul de prăjire este determinat de transferul O_2 prin crustă.

Concordanța dintre curbele cinetice experimentale și cele calculate, pentru valori ale gradului de transformare $\eta_i > 0{,}90$, confirmă mecanismul stabilit de autori [6—10] pentru procesul de prăjire a piritelor atît în „strat fix monogranular", cît și în strat fluidizat.

3. *Modelul macrocinetic — proces de transformare*

Rezolvarea modelului matematic s-a făcut pentru aceleași granulații. Timpul maxim de consum al granulelor, determinat experimental în „strat fix monogranular", are valorile 435, 450 și 600 s [10].

În figurile 5, 6, 7 sînt prezentate și curbele cinetice calculate pentru cazul cînd procesul de prăjire s-ar desfășura după acest model. Compararea curbelor cinetice calculate cu cele experimentale arată o

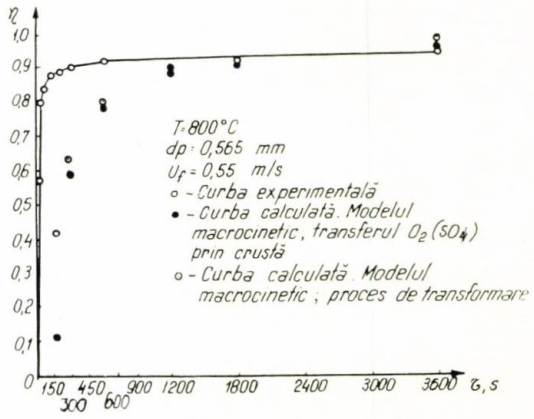


Fig. 7. Curbele cinetice, experimentală și calculată, pentru granulația dp = 0,5650 mm.

concordanță mai bună a curbelor cinetice obținute prin calcul pentru modelul macrocinetic, transferul O_2 prin crustă, cu curbele cinetice experimentale. Aceasta duce la concluzia că la grade mari de transformare ($\eta_i > 0{,}90$) procesul de prăjire a piritelor în strat fluidizat se desfășoară după modelul macrocinetic simplu, transferul O_2 prin crustă, sau după un model macrocinetic combinat, proces de transformare — transferul O_2 prin crustă.

Concluzii

S-a verificat experimental ipoteza că datele cinetice obținute prin modelarea procesului în „strat fix monogranular" pot fi folosite la modelarea procesului de prăjire oxidantă a piritelor în strat fluidizat.

Folosind valorile timpului maxim de consum al granulelor de diverse dimensiuni, determinate în „strat fix monogranular", și ecuațiile modelului matematic ale reactorului în strat fluidizat, fără antrenarea solidului, al lui Yagi și Kunii, s-au calculat curbele cinetice $\eta_i - \tau$, care au fost comparate cu curbele cinetice experimentale obținute într-un reactor în strat fluidizat, fără antrenarea solidului.

Concordanța curbelor cinetice experimentale cu curbele cinetice calculate, în funcție de modelul macrocinetic, confirmă mecanismele stabilite de autori atît în „strat fix monogranular", cît și în strat fluidizat.

Notații

dp — diametrul echivalent al particulelor;
uf — viteza de fluidizare;
η_i — gradul de transformare a sulfului util din pirită;
τ — timpul.

Bibliografie

1. Grigoriu, I. și Calistru, C., Buletinul Inst. politehnic din Iași, XIX, 1973, nr. 3—4, p. 69.
2. Yagi, S. și Kunii, D., „Fifth International Symposium on Combustion" Reinhold, New-York, 1955, p. 231.
3. Yagi, S. și Kunii, D., Chem. Eng. Sci., 16, nr. 3—4, 1961, p.364, 370, 372.
4. Kunii, D. Levenspiel, O., Fluidization Engineering, John Wiley and Sons, Inc., New-York-London-Sydney-Toronto, 1969.
5. Yoshida, K. și Wen, C. Y., Chem. Eng. Sci., 25, nr. 9, 1970, p. 1395.
6. Calistru, C. și Grigoriu, I., Metalurgia, 26, nr. 7, 1974, p. 489.
7. Grigoriu, I. și Calistru, C., Metalurgia, 26, nr. 8, 1974, p. 532.
8. Calistru, C. și Grigoriu, I., Rev. Chim. nr. 2, 1975, p. 116.
9. Grigoriu, I., Balasanian, I. și Matei, F., Rev. Chim. 25, nr. 10, 1974, p. 797.
10. Grigoriu, I., Teză de doctorat, Institutul politehnic — Iași, 1972

▲ ▲ ▲

ION CURIEVICI,
VALERIU NAGACEVSCHI

Folosirea calculatorului analogic în studiul unei coloane de distilare după metoda grafică McCabe—Thiele

D.C. 681.3:66.048

The graphical Mc Cabe — Thiele method can be used for studying a distillation column of a binary mixture in different working conditions. The functional parameters which can be modified are: the feeding concentration, the feeding vaporization degree and the reflux figure. An analogical computer allows to rapidly trace the graphs required by the study. The graphical analysis method also extends to a subunitary vaporization degree of the feeding, the occurrence of a working straight line being only noticed for the feeding plate.

Pentru studiul unei coloane de distilare a unui amestec binar se utilizează metoda grafică Mc Cabe—Thiele [1], cunoscîndu-se:

— curba de echilibru vapori—lichid al amestecului, $y = y(x)$;

— concentrația produsului de la vîrful coloanei, x_o, și a produsului de la baza ei, x_n ;

— concentrația alimentării, x_F, și gradul de vaporizare al alimentării, q. Gradul de vaporizare al alimentării, q, indică numărul de moli de lichid saturat format pe talerul de alimentare, prin introducerea unui mol de lichid de alimentare.

Așa cum se va dovedi, folosirea unei alimentări bifazice în coloană ($q < 1$) necesită introducerea în metoda grafică a unei noi drepte de lucru numai pentru talerul de alimentare.

Determinarea ecuațiilor dreptelor de lucru se face considerînd bilanțul de masă pe componenți al părților de coloană formate din:

1. Condensator și talerele zonei de rectificare (fig. 1 a):

$$Vy_{i+1} = Lx_i + Dx_o \qquad i = 1 \ldots f-2 \qquad (1)$$

$$y_{i+1} = \frac{L}{V} x_i + \frac{Dx_o}{V}$$

Notînd: $\frac{L}{V} = a_1$; $\frac{Dx_o}{V} = b_1$

ecuația dreptei de lucru pentru zona de rectificare este:

$$y_{i+1} = a_1 x_i + b_1 \qquad i = 1 \ldots f-2 \qquad (2)$$

2. Condensator și talerele zonei de rectificare pînă la talerul de alimentare exclusiv (fig. 1b). Se presupune o alimentare bifazică ($q < 1$):

$$\overline{V} y_f + F_v y'_F = Lx_{f-1} + Dx_o \qquad (3)$$

$$y_f = \frac{L}{\overline{V}} x_{f-1} + \frac{Dx_o - F_v y'_F}{\overline{V}}$$

Notînd $\frac{L}{\overline{V}} = a_2$, $\frac{Dx_o - F_v y'_F}{\overline{V}} = b_2$

ecuția dreptei de lucru pentru talerul de alimentare devine:

$$y_f = a_2 x_{f-1} + b_2 \qquad (4)$$

Observație. Pentru cazul particular al alimentării cu $q = 1$, dreapta de lucru (4) devine coliniară cu dreapta de lucru (3). Într-adevăr, în acest caz $F_v = 0$ și $\overline{V} = V$.

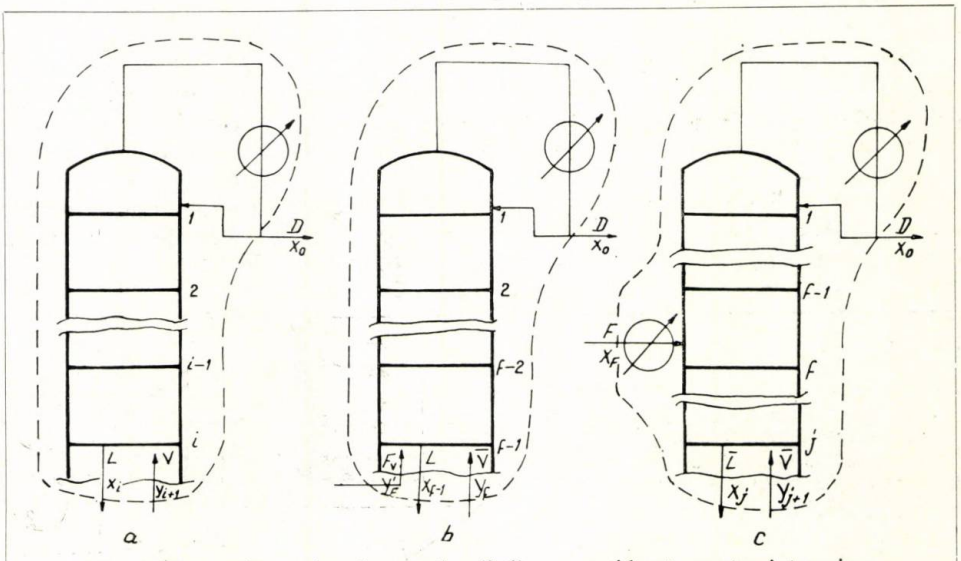


Fig. 1. Schemele unei coloane de distilare considerate pentru întocmirea bilanțului de masă.

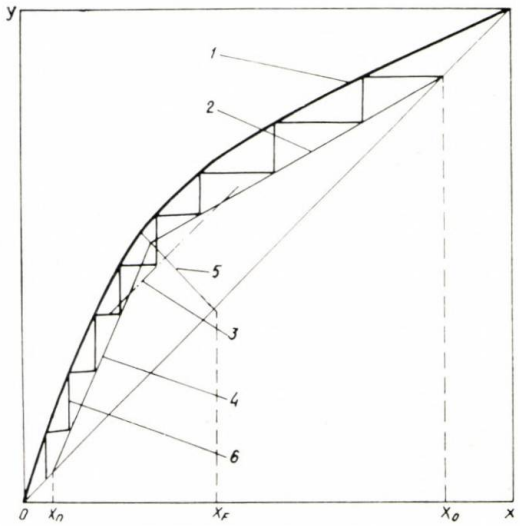


Fig. 2. Diagramă pentru metoda grafică McCabe — Thiele:

1 — curba de echilibru $y = y(x)$; *2* — dreapta de lucru a zonei de rectificare; *3* — dreapta de lucru a talerului de alimentare; *4* — dreapta de lucru a zonei de concentrare; *5* — dreapta „*q*"; *6* — trepte de echilibru.

3. Condensator și talerele zonei de rectificare și ale zonei de concentrare (fig. 1c):

$$\overline{V} y_{j+1} + F x_F = \overline{L} x_j + D x_0 \qquad j = f \ldots n - 1 \tag{5}$$

$$y_{j+1} = \frac{\overline{L}}{\overline{V}} x_j + \frac{D x_0 - F x_F}{\overline{V}}$$

Notînd $\quad \frac{\overline{L}}{\overline{V}} = a_3, \quad \frac{D x_0 - F x_F}{\overline{V}} = b_3$

ecuația dreptei de lucru pentru zona de concentrare se poate scrie:

$$y_{j+1} = a_3 x_j + b_3 \qquad j = f \ldots n - 1 \tag{6}$$

Ținînd cont de relațiile existente [2]:

$$L = DR; \; V = L + D = D(R + L); \; F_L = qF; \; F_v = (1 - q) F;$$

$$\overline{V} = V - F_v = D\left((R + 1) - \frac{F}{D}(1 - q)\right);$$

$$\overline{L} = L + F_L = D\left(R + \frac{F}{D} q\right),$$

coeficienții dreptelor de lucru se scriu astfel:

$$a_1 = \frac{L}{V} = \frac{R}{R + 1} \tag{7}$$

$$b_1 = \frac{D x_0}{V} = \frac{x_0}{R + 1} \tag{8}$$

$$a_2 = \frac{L}{\overline{V}} = \frac{R}{(R + 1) - \frac{F}{D}(1 - q)} \tag{9}$$

$$b_2 = \frac{D x_0 - F_v y'_F}{\overline{V}} = \frac{x_0 - \frac{F}{D}(1 - q) y'_F}{(R + 1) - \frac{F}{D}(1 - q)} \tag{10}$$

$$a_3 = \frac{\overline{L}}{\overline{V}} = \frac{R + \frac{F}{D} q}{(R + 1) - \frac{F}{D}(1 - q)} \tag{11}$$

$$b_3 = \frac{D x_0 - F x_F}{\overline{V}} = \frac{x_0 - \frac{F}{D} x_F}{(R + 1) - \frac{F}{D}(1 - q)} \tag{12}$$

Considerînd și relația $\quad \frac{F}{D} = \frac{x_0 - x_n}{x_F - x_n} \tag{13}$

coeficienții dreptelor de lucru sînt funcții de R, q, x_0, x_n, y'_F și x_F. Practic, R, q și x_F sînt parametri care se pot varia, dacă x_0 și x_n se impun.

Principiul metodei

Se consideră graficul obținut pentru o separare binară după metoda McCabe — Thiele (fig. 2). Treptele de echilibru se obțin prin intersecția consecutivă a dreptelor de lucru și a curbei de echilibru cu segmente de dreaptă orizontale (y=const.) și verticale (x=const.).

Prin $y_{F'}$ se notează ordonata punctului de intersecție între curba de echilibru și dreapta „*q*", exprimate prin ecuațiile:

$$\left.\begin{aligned} y &= y(x) \\ x &= -\frac{1 - q}{q} y + \frac{x_F}{q} \end{aligned}\right\} \text{ sau } \left.\begin{aligned} x &= x(y) \\ y &= -\frac{q}{1 - q} x + \frac{x_F}{1 - q} \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Valoarea y'_F se obține pentru sistemul (14) dintr-un model analogic, cunoscînd curba de echilibru, x_F și q (fig. 3).

Modelarea pe calculatorul analogic a procedeului grafic McCabe — Thiele se bazează pe așa-numita „memorie" a calculatorului [3]. O schemă de integrator montată corespunzător poate păstra o valoare dată un timp suficient de lung. Această memorie permite obținerea treptelor între curba de echilibru și dreptele de lucru. Schema analogică este dată în (figura 4).

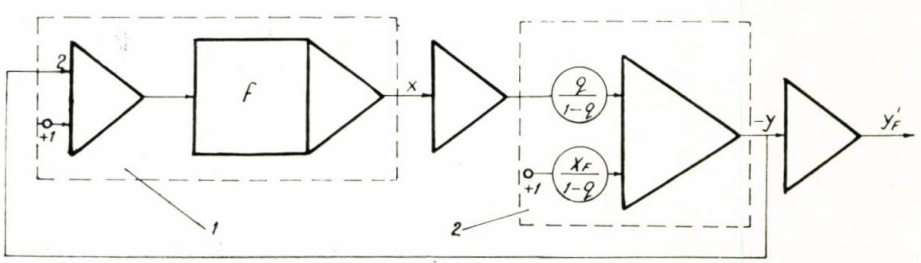


Fig. 3. Schema analogică pentru determinarea valoriii y'_F:

1 — blocul generator de funcție $x = x(y)$; *2* — blocul de generare a dreptei „*q*".

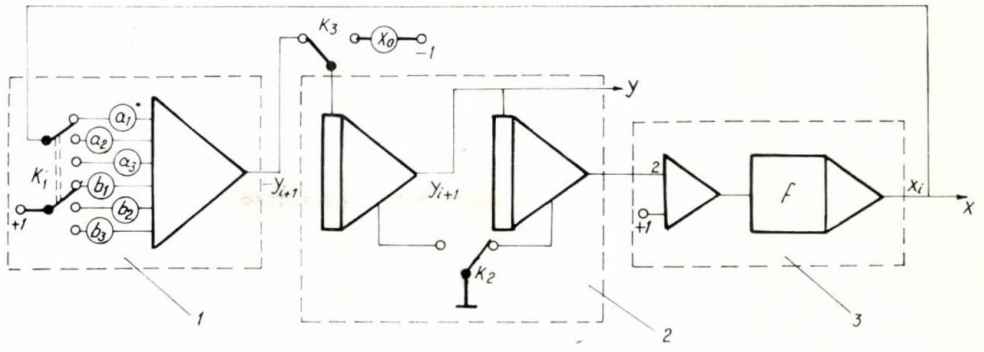


Fig. 4. Schema analogică pentru metoda grafică McCabe — Thiele:

1 — blocul generator al dreptelor de lucru; *2* — „memoria" calculatorului analogic; *3* — blocul generator de funcție $x = x(y)$.

Modul de lucru

Prin manevrarea comutatoarelor k_1 și k_2 se trasează pe înregistratorul $X—Y$ al calculatorului treptele de echilibru. Se pleacă de la valoarea x_0 impusă și dreapta de lucru a zonei de rectificare. Momentul comutării pe dreapta de lucru a talerului de alimentare se face cînd $y_f \leqslant y'_F \leqslant y_{f+1}$. Pe această dreaptă se trasează o singură treaptă de echilibru, apoi se trece pe dreapta de lucru a zonei de concentrare. Se trasează trepte de echilibru pînă ce $x_i \leqslant x_n$. Trebuie menționat că dreptele de lucru și curba de echilibru se pot eventual trasa ulterior, acestea corelîndu-se pe graficul obținut pe înregistrator.

Rezultate obținute

Pentru exemplificare s-a încercat studiul unei coloane de distilare a amestecului alcool etilic — apă la diferite cifre de reflux și la două valori ale gradului de vaporizare al alimentării. Concentrația alimentării poate varia cu $\pm 10\%$ masă față de valoarea aleasă, $x_F = 0{,}207$ fracții molare. Se impun $x_0 = 0{,}635$ fracții molare și $x_n = 0{,}012$ fracții molare. În figura 5 se prezintă un exemplar din graficele trasate de calculatorul analogic.

Pe graficele obținute se poate aprecia atît numărul de trepte de echilibru, cît și localizarea talerului de alimentare (tabelul 1). De asemenea se pot evalua concentrațiile lichidului și ale vaporilor de pe fiecare taler. Considerînd, de exemplu, o coloană de distilare cu șase talere teoretice, concentrațiile lichidului de pe talere, cifra de reflux convenabilă și numărul talerului de alimentare se pot vedea în tabelul 2.

Concluzii

Prin această metodă, realizată cu calculatorul analogic, se pot trasa rapid multe variante ale unei separări binare date, în funcție de concentrația alimentării, gradul de vaporizare al acesteia și cifra de reflux.

Perturbările grave de la regimul de lucru impus coloanei apar la modificarea concentrației alimentării sau a gradului de vaporizare al acesteia. În asemenea caz, în scopul menținerii acelorași performanțe ale coloanei din punctul de vedere al concentrațiilor produselor, se poate interveni asupra cifrei de reflux

Tabelul 1

NUMĂRUL DE TALERE TEORETICE ȘI LOCALIZAREA TALERULUI DE ALIMENTARE PENTRU SISTEMUL ALCOOL ETILIC — APĂ

R	$x_0 = 0{,}635$						$x_n \leqslant 0{,}012$					
	$q = 1.0$						$q = 0{,}8$					
	$x_F = 0.207$		$x_F = 0.289$		$x_F = 0{,}144$		$x_F = 0{,}207$		$x_F = 0{,}289$		$x_F = 0{,}144$	
	N_t	N_a	N_t	N_a	N_t	N_a	N_t	N_a	N_t	N_a	N_t	N_a
0,35	—	—	9	5	—	—	—	—	—	—	—	—
0,40	11	7	7	4	—	—	—	—	—	—	—	—
0,50	7	4	6	3	13	8	—	—	7	4	—	—
0,60	6	4	6	3	8	5	8	5	6	3	—	—
0,70	6	3	6	3	7	4	6	4	6	3	—	—
0,80	6	3	5	3	7	4	6	4	5	3	9	6
0,90	5	3	5	3	6	4	6	3	5	3	7	5
1,00	5	3	5	3	6	3	5	3	5	3	6	4
1,10	5	3	—	—	6	3	5	3	—	—	6	4
1,50	4	3	4	2	5	3	5	3	4	3	5	4
2,00	4	3	4	2	5	3	4	3	4	3	4	3
2,50	4	3	4	2	4	3	—	—	4	2	4	3
3,00	4	3	4	2	4	3	—	—	4	2	4	3

Observații: N_t — numărul total de talere teoretice; N_a—Numărul talerului de alimentare. În chenar sînt alese cazurile pentru care rezultă șase talere teoretice, corespunzătoare unei coloane date.

Tabelul 2

CONCENTRAȚIA FAZEI LICHIDE PE TALERE LA O COLOANĂ CU ȘASE TALERE. SISTEM ALCOOL ETILIC — APĂ

q	x_F	R	x_0	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	y'_F
		0,6	0,635	0,500	0,353	0,225	0,150	0,053	<0,01	
1,0	0,207	0,7	0,635	0,500	0,338	0,193	0,097	0,021	<0,01	0,530
		0,8	0,635	0,500	0,326	0,171	0,063	0,009	<0,01	
		0,5	0,635	0,500	0,373	0,268	0,161	0,042	<0,01	
1,0	0,289	0,6	0,635	0,500	0,360	0,232	0,085	0,016	<0,01	0,570
		0,7	0,635	0,500	0,345	0,200	0,055	0,010	<0,01	
		0,9	0,635	0,500	0,318	0,154	0,087	0,030	<0,01	
1,0	0,144	1,0	0,635	0,500	0,309	0,136	0,070	0,023	<0,01	0,495
		1,1	0,635	0,500	0,300	0,118	0,049	0,011	<0,01	
		0,7	0,635	0,500	0,333	0,187	0,093	0,035	<0,01	
						0,170	0,080			
0,8	0,207	0,8	0,635	0,500	0,328			0,027	<0,01	0,488
		0,9	0,635	0,500	0,319	0,160	0,090	0,027	<0,01	
0,8	0,289	0,6	0,635	0,500	0,363	0,235	0,149	0,045	<0,01	
		0,7	0,635	0,500	0,313	0,185	0,064	0,012	<0,01	0,540
0,8	0,144	1,0	0,635	0,500	0,311	0,142	0,071	0,040	0,010	0,405
		1,1	0,635	0,500	0,303	0,127	0,057	0,021	<0,01	

Observații. În chenar este indicată concentrația fazei lichide pe talerul de alimentare.

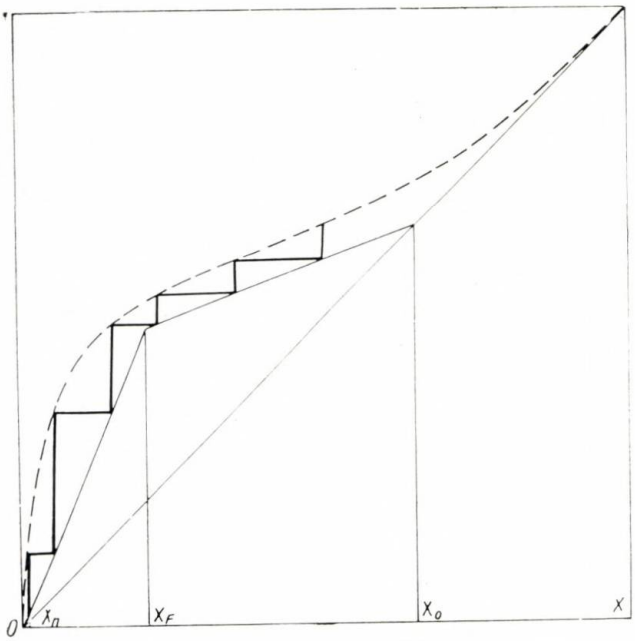


Fig. 5. Grafic trasat cu calculatorul analogic:
Condiții: $x_0 = 0{,}635$ fracții molare; $xn = 0{,}012$ fracții molare; $xF = 0{,}207$ fracții molare; $q = 1{,}0$; $R = 0{,}6$.
—— — treptele de echilibru trasate de calculator;
- - - - — curba de echilibru vapori — lichid trasată ulterior de calculator;
—— — construcții grafice ulterioare.

sau asupra localizării talerului de alimentare. Studiul graficelor obținute permite evaluarea acestor măsuri pentru o coloană cu un număr de talere dat.

Notații folosite

x — concentrația în component volatil al lichidului, fracții molare;
y — concentrația în component volatil a vaporilor, fracții molare;
y'_F — concentrația de echilibru a vaporilor alimentării, fracții molare.
L — refluxul lichid pe talere în zona de rectificare;
$\overline{L}$ — refluxul lichid în zona de concentrare;
V — debitul de vapori în zona de rectificare;
$\overline{V}$ — debitul de vapori în zona de concentrare;
D — debitul de distilat;
B — debitul de reziduu;
R — cifra de reflux;
q — gradul de vaporizare al alimentării;
a_1, a_2, a_3, b_1, b_2, b_3 — coeficienți ai dreptelor de lucru.

Indici

i, j — referitor la talerul cu numărul i, j.
o — referitor la distilat.
n — referitor la reziduu.
f — referitor la talerul de alimentare.
F — referitor la fluxul de alimentare.
v — referitor la faza de vapori.
L — referitor la faza lichidă.

Bibliografie

1. McCabe, W. L. și Thiele, E. W., Ind. Eng. Chem., **17**, 1925, p. 605.
2. Van Winkle, M., Distillation, McGraw-Hill Book, New York, Chemical Engineering Series, 1967.
3. Valenta, J., Skvor, V. și Kotva, M., Programming and Solution of Problems on the MEDA-T Transistorized Analog Computer, Aritma, N.P., Praha, 1967.

▲ ▲ ▲

VALERIU V. JINESCU

Durata regimului tranzitoriu al utilajului chimic

D.C. 66.02—97

A qualitative study concerning the influence of the duration of the transitory regime (heating or cooling) on the resistance of the chemical equipment has been carried out. The importance is stressed of rationally choosing the duration of the transitory regime for the equipment with cyclical working. From the analysis made, there have resulted the optimum transitory regime and the effect of fatigue stress on the duration of the transitory regime.

Durata minimă admisibilă a regimului tranzitoriu al utilajelor care funcționează la temperaturi diferite de temperatura mediului ambiant ($T > T_0$ sau $T < T_0$) reprezintă un parametru important. Neluarea lui în considerare poate avea ca efect fisurarea sau distrugerea utilajului [1].

Durata regimului tranzitoriu Δt_1 sau Δt_2 (fig. 1) pentru corpul principal al utilajului care trece de la starea de echilibru termic T_0 la starea de echilibru termic T_1 (sau invers) nu este, în general, determinantă pentru regimul tranzitoriu al utilajului. Aceasta, deoarece corpul principal al utilajului, de formă geometrică definită (cilindrică, sferică, conică etc.), nu are, cel mai adesea, același regim termic cu părțile componente ale utilajului care fac corp comun cu „corpul principal". De exemplu (fig. 2), flanșa și șuruburile flanșei unui recipient au o evoluție a temperaturii diferită de aceea a corpului cilindric, în cursul regimului tranzitoriu. Aceasta depinde, între altele, de condițiile de izolare termică, de faptul că partea cilindrică 1, este încălzită (sau răcită) direct (prin convecție) de agentul termic din cămașa de încălzire, pe cînd flanșa 2 este încălzită (răcită) prin conducție, ca urmare a schimbării stării termice a părții cilindrice (fig. 3). La fel se petrec lucrurile în zona de îmbinare dintre un corp cilindric (sau sferic) și o virolă oarbă, care are rol de suport (fig. 4).

Diferența de temperatură dintre părțile componente ale utilajelor care funcționează la $T \neq T_0$ se păstrează și în regim staționar. Pentru exemplificare se consideră o îmbinare cu flanșe a unui recipient (fig. 3) supus încălzirii de la T_0 la T_1. În regim staționar (fig. 5), temperatura flanșei $T_2 < T_1$, iar temperatura șuruburilor $T_3 < T_2$. Diferențele de temperatură, în regim staționar, $(t_3 \leqslant t \leqslant t_1')$, a tuturor elementelor îmbinării $\Delta T_{12}^{(s)}$ și $\Delta T_{23}^{(s)}$, determină solicitări suplimentare ale flanșei și șuruburilor.

Regimul tranzitoriu (fig. 5) corespunzător încălzirii este diferit pentru cele trei elemente considerate. Șuruburile ajung cele din urmă la temperatura de regim, T_3. Diferențele de temperatură dintre cele trei elemente (fig. 3) în regim tranzitoriu, $\Delta T_{12}^{(tr)}$, $\Delta T_{13}^{(tr)}$ și $\Delta T_{23}^{(tr)}$ (Fig. 5) cu

$$\Delta T_{13}^{(tr)} = \Delta T_{12}^{(tr)} + \Delta T_{23}^{(tr)} \qquad (1)$$

cresc în timp (fig. 6). $\Delta T_{12}^{(tr)}$ devine maxim la $t = t_1$, iar la $t = t_2$ devine maxim $\Delta T_{23}^{(tr)}$.

După $t = t_1$ și, respectiv, după $t = t_2$, are loc micșorarea lui $\Delta T_{12}^{(tr)}$ și, respectiv, a lui $\Delta T_{23}^{(tr)}$ pînă

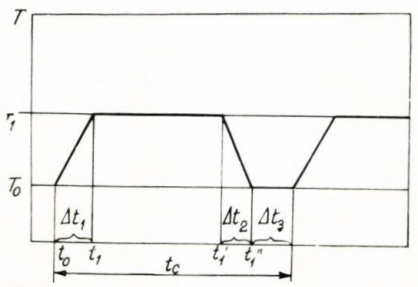


Fig. 1. Variația temperaturii corpului principal al utilajului cu durata, t_c, a unui ciclu de funcționare.

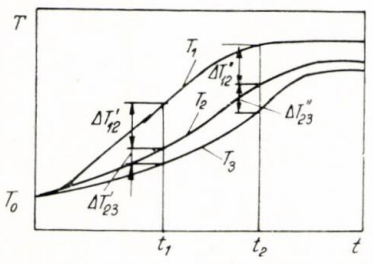


Fig. 2. Variația în timp a temperaturii corpului aparatului (T_1), flanșei (T_2) și a șuruburilor (T_3).

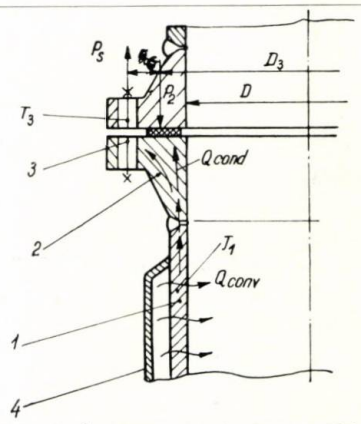


Fig. 3. Îmbinare cu flanșa a unui recipient, 1, încălzit, prevăzut cu cămașă de încălzire, 4.

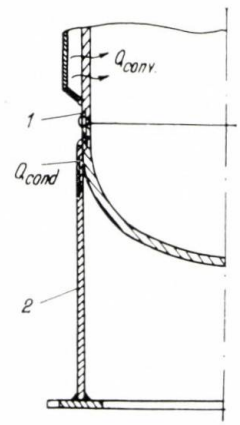


Fig. 4. Recipient, 1 rezemat prin intermediul unei virole oarbe, 2.

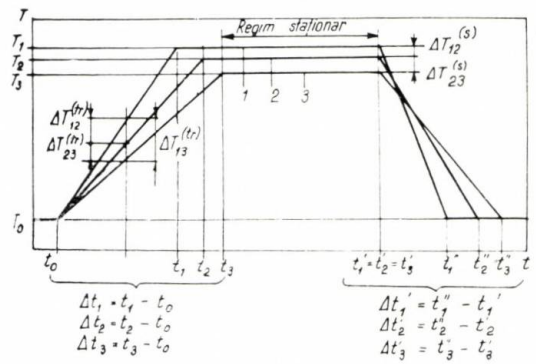


Fig. 5. Variația, în cursul unui ciclu, a temperaturii corpului (1), flanșei (2) și șuruburilor (3).

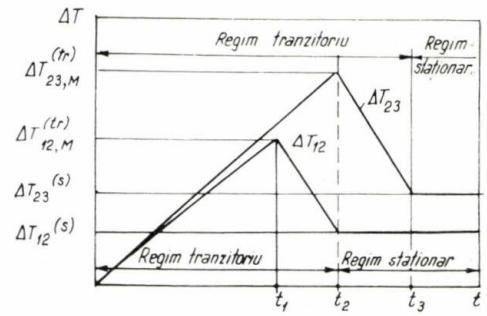


Fig. 6. Variația în timp a diferenței dintre temperaturile corpului recipientului și flanșei (ΔT_{12}) și dintre temperatura flanșei și a șuruburilor (ΔT_{23}).

la valorile corespunzătoare regimului staționar, care sînt atinse, respectiv, la $t = t_2$ și $t = t_3$ (fig. 5 și 6).

La răcirea utilajului fenomenul este similar, în sensul că șuruburile vor fi ultimele care vor atinge temperatura T_0, respectiv $\Delta t_3' > \Delta t_2' > \Delta t_1'$ (fig. 5).

Viteza de încălzire, v_1 (ca și viteza de răcire) minimă este cea a șuruburilor. Totuși, această mărime nu este determinantă pentru calcule. În funcție de condițiile încălzirii sau ale răcirii, de condițiile izolării termice a flanșei și a șuruburilor, viteza de variație a diferenței de temperatură (în regim tranzitoriu):

$$(\bar{v}_{\Delta T})_{12} = \frac{\Delta T_{12}^{(tr)}}{\Delta t} \qquad (\bar{v}_{\Delta T})_{23} = \frac{\Delta T_{23}^{(tr)}}{\Delta t}$$

trebuie considerată împreună cu viteza de variație a temperaturii v_T (aceasta are semnificația vitezei de încălzire sau a vitezei de răcire) a fiecărui element (fig. 5);

$$v_T = \frac{dT}{dt}$$

Se constată că valorile medii ale lui v_T pentru cele trei elemente (fig. 3) sînt în raportul:

— *la încălzire*

$$(\bar{v}_T)_1 > (\bar{v}_T)_2 > (\bar{v}_T)_3 \qquad (3)$$

în care (fig. 5)

$$(\bar{v}_T)_1 = \frac{T_1 - T_0}{t_1 - t_0}\ ;\ (\bar{v}_T)_2 = \frac{T_2 - T_0}{t_2 - t_0}\ ;\ (\bar{v}_T)_3 = \frac{T_3 - T_0}{t_3 - t_0}$$

— *la răcire*

$$(\bar{v}_T)_1 > (\bar{v}_T)_2 > (\bar{v}_T)_3 \qquad (4)$$

în care:

$$(\bar{v}_T)_1 = \frac{T_1 - T_0}{t_1'' - t_1'}\ ;\ (\bar{v}_T)_2 = \frac{T_2 - T_0}{t_2'' - t_2'}\ ;\ (\bar{v}_T)_3 = \frac{T_3 - T_0}{t_3'' - t_3'}$$

Stabilirea duratei regimului tranzitoriu se face în funcție de:

— evoluția temperaturii corpului principal:

$$(t_{tr})_T = \sum_j \left(\frac{\Delta T}{v_T}\right)_j, \qquad (5)$$

— evoluția diferenței de temperatură dintre elementele componente ale utilajului:

$$(t_{tr})_{\Delta T} = \sum_j \left[\frac{\Delta T_{j,j+1}}{(v_{\Delta T})_{j,j+1}}\right] \qquad (6)$$

Se va considera, pentru exploatare, valoarea maximă care rezultă prin aplicarea relațiilor (5) și (6).

Valorile vitezei de variație a temperaturii, v_T, și ale vitezei de variație a diferenței de temperatură, $v_{\Delta T}$, depind de modul în care are loc încălzirea sau răcirea, de faptul dacă aceasta se face sub presiune sau sub vid. Presiunea, în cursul regimului tranzitoriu al temperaturii, poate fi egală cu presiunea de regim, p_r, sau cu presiunea atmosferică, p_0. (Dacă în condiții de regim presiunea este $p_r < p_0$, în calcule se poate considera $p_r = p_0$, deoarece efectul unei presiuni de maximum 1 ata asupra vitezei de încălzire este relativ mic). Cazurile posibile de regim tranzitoriu sînt reprezentate în figura 7. Desigur, pot exista și cazuri în care pe intervalele $t_0 - t_1$ și/sau $t_1' - t_1''$ să aibă loc și variația presiunii (fig. 8).

Calculele efectuate pentru determinarea duratei totale a regimului tranzitoriu (încălzire + răcire) de-a lungul unui ciclu, pentru un corp cilindric cu perete gros, cu raza interioară $R_i = 0{,}6$ m și $\beta = \frac{R_e}{R_i} = 1{,}5$, care urmează să funcționeze la presiunea $p_r = 20\ \frac{MN}{m^2}$ și la temperatura $T = 400°C$ (corp din oțel carbon) și $T = 600°C$ (corp din oțel înalt aliat), a dus la rezultatele [1] înscrise în tabelul 1.

Tabelul 1

Corp cilindric	t_a [h] timp de încălzire (răcire) fără presiune	t_b [h] timp de încălzire sub presiune	t_c [h] timp de răcire sub presiune
Oţel carbon	12	8	36
Oţel înalt aliat	45	31	112

Din tabelul 1 rezultă că: — durata răcirii sub presiune (fig. 7-c), pentru corpul din oţel înalt aliat (de la 600 la 20°C) este de peste 3,5 ori mai mare decît durata încălzirii, între aceleaşi limite, sub presiune (fig. 7, a): $t_c > 3{,}5\ t_b$: — durata încălzirii (sau răcirii) fără presiune internă (fig. 7, b) este de circa 1,5 ori mai mare decît durata încălzirii sub presiune (fig. 7, a).

Din analiza regimurilor tranzitorii posibile (fig. 7) şi pe baza exemplului considerat (tabelul 1), se obţine suma duratelor celor două regimuri tranzitorii în cadrul unui ciclu pentru:

— regimuri tranzitorii conform figurii 7-a:

$$(t_{tr})^{(a)}_{\text{total}} = t_b + t_a \tag{7}$$

— regimuri tranzitorii conform figurii 7-b:

$$(t_{tr})^{(b)}_{\text{total}} = t_a + t_a = 2t_a \tag{8}$$

— regimuri tranzitorii conform figurii 7-c:

$$(t_{tr})^{(c)}_{\text{total}} = t_a + t_c \tag{9}$$

— regimuri tranzitorii conform figurii 7-d:

$$(t_{tr})^{(d)}_{\text{total}} = t_b + t_c \tag{10}$$

Pentru exemplul considerat (tabelul 1), durata totală a regimurilor tranzitorii (încălzire + răcire) pentru materialele considerate se redă în tabelul 2.

Tabelul 2

	$(t_{tr})_{\text{total}}$, [h]			
Regimul tranzitoriu conform figurii	7,a	7,b	7,c	7,d
Corp cilindric din oţel carbon	20	24	48	44
Corp cilindric din oţel înalt aliat	76	90	157	143

Rezultă următorul raport al duratelor totale ale regimurilor tranzitorii:

$$(t_{tr})^{(c)}_{\text{total}} > (t_{tr})^{(d)}_{\text{total}} > (t_{tr})^{(b)}_{\text{total}} > (t_{tr})^{(a)}_{\text{total}}$$

În concluzie, durata minimă a regimului tranzitoriu se obţine în cazul reprezentat în figura 7,a.

Pentru utilajele cu funcţionare ciclică, durata regimului tranzitoriu are importanţă nu numai din punctul de vedere al rezistenţei materialului, ci şi

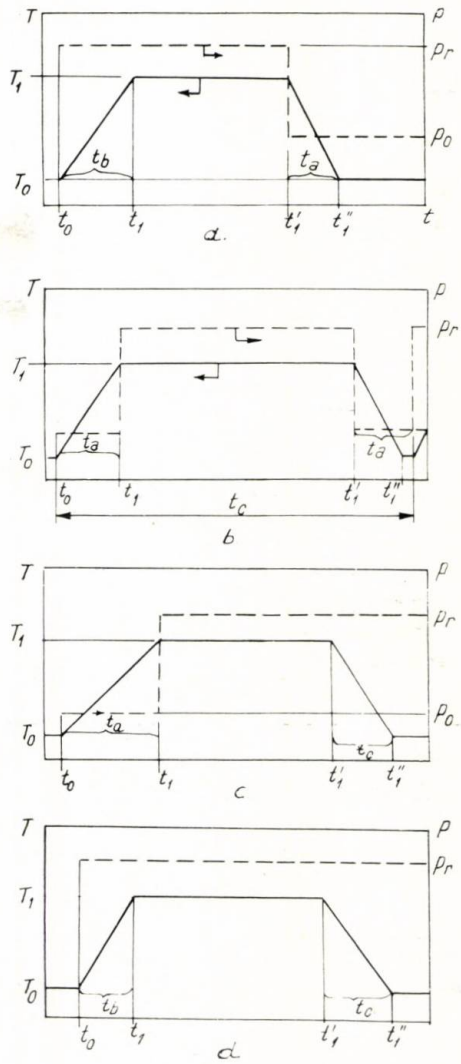


Fig. 7. Regimuri tranzitorii posibile:
a — încălzire sub presiune şi răcire fără presiune; *b* — încălzire şi răcire fără presiune; *c* — încălzire fără presiune şi răcire sub presiune; *d* — încălzire şi răcire sub presiune.

din punctul de vedere al timpului util (pentru proces) în cuprinsul unui ciclu. Randamentul de utilizare a timpului unui ciclu (fig. 2):

$$\eta_{t,\ \text{ciclu}} = 1 - \frac{(t_{tr})_{\text{total}} + \Delta t_3}{t_c} \tag{11}$$

în care t_c este durata ciclului.

În cazul funcţionării ciclice a utilajelor, se pune şi problema rezistenţei materialului la solicitarea la oboseală. În acest caz, este necesară considerarea, în relaţiile pentru calculul lui v_T, a rezistenţei la oboseală a materialului. Aceasta determină, pe măsura scăderii rezistenţei materialului, creşterea duratei necesare regimului tranzitoriu şi, în consecinţă, micşorarea randamentului de utilizare a timpului unui ciclu.

Dacă se reprezintă grafic dependenţa dintre efortul unitar, σ, şi viteza de încălzire, v_T, se obţine o dreaptă. Relaţia se admite a fi valabilă pentru $\sigma < \sigma_e$ (limita

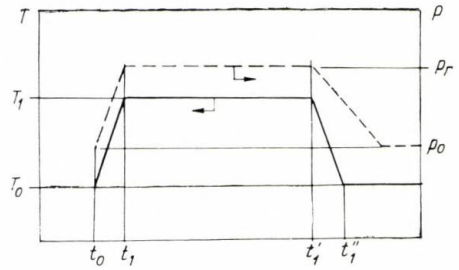


Fig. 8. Încălzirea și răcirea utilajului au loc în condițiile variației presiunii.

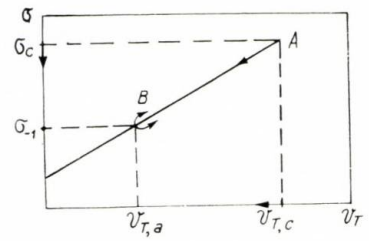


Fig. 9. Dependența dintre efortul unitar din corpul aparatului, (în cursul regimului tranzitoriu) și viteza de variație a temperaturii, v_T.

de elasticitate) la materialele tenace și pentru $\sigma < \sigma_r$ (rezistența de rupere) la materialele fragile. La utilajele solicitate la oboseală rezistența materialului scade. Astfel, pentru o solicitare cu ciclu alternant simetric, după un număr de 10^7 cicluri, rezistența materialului devine σ_{-1}. O dată cu micșorarea rezistenței materialului, are loc micșorarea (fig. 9) vitezei de încălzire, v_T, de la $v_{T,c}$ la $v_{T,a}$ (Punctul caracteristic regimului tranzitoriu se deplasează pe diagramă, în timp, de la A spre B).

Corespunzător, însă, se mărește durata regimului tranzitoriu $t_{tr} = \sum_j \left(\frac{\Delta T}{v_T}\right)_j$. Rezultă că durata regimului tranzitoriu nu este aceeași de-a lungul vieții unui utilaj solicitat la oboseală. Periodic, va trebui considerată altă durată a regimului tranzitoriu. Faptul acesta este deosebit de important pentru utilajele cu funcționare ciclică, unde se urmărește realizarea unei valori optime a randamentului de utilizare a unui ciclu. Aceasta presupune cunoașterea curbei de variație în timp a rezistenței materialului, în funcție de numărul ciclurilor de solicitare. Într-un caz, extrem, pentru siguranță se adoptă durata regimului tranzitoriu corespunzătoare numărului maxim de cicluri de solicitare, deci rezistenței minime admisibile a materialului.

Șuruburile unei îmbinări cu flanșe, în cazul funcționării ciclice a aparatului, sînt supuse, de asemenea, solicitării la oboseală. Cazul cel mai dezavantajos de solicitare corespunde situației în care regimul de funcționare, de-a lungul unui ciclu, corespunde celui din figura 7, b. Strîngerea la montaj determină în șuruburi o forță $P_{s,0}$. În exploatare, la temperatura de regim $T_1 > T_0$, în general, forța din șuruburi este $P^*_{s,e} > P_{s,0}$. În cursul regimului tranzitoriu, forța din șuruburi, $P_{s,tr}$, este mai mare decît $P^*_{s,e}$ și $P_{s,0}$.

La o solicitare ciclică corespunzătoare regimului de funcționare din figura 7-b, forța din șuruburi variază între limitele indicate în figura 10. Forța maximă $P_{s,tr}$ depinde de viteza trecerii prin perioada de tranziție sau de durata regimului tranzitoriu. Cu cît viteza de încălzire este mai mare, cu atît va fi mai mare diferența dintre temperaturile flanșei și ale șuruburilor. Aceasta determină creșterea lui $P_{s,tr}$ la temperaturi diferite de temperatura de montaj, T_0. Forța din șurub în exploatare rezultă din expresia [2]:

$$P^*_{s,e} = P_{s,e} + \frac{\alpha_F T_F - \alpha_s T_s}{y_s + y_g + 2\varphi \cdot a_G^2} \qquad (12)$$

în care:

T_f, T_s — sînt temperatura flanșei și, respectiv, ale șurubului;

α_f; α_s — coeficientul de dilatare termică liniară a flanșei și, respectiv, a șurubului;

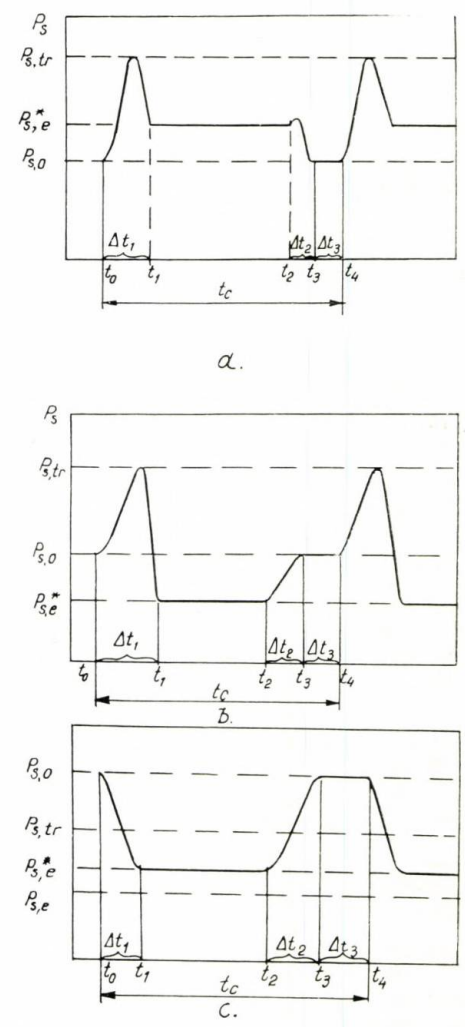


Fig. 10. Variația în timp a forței din șuruburile unei îmbinări cu flanșe, a unui aparat cu funcționare ciclică, în cazurile:

a) $T_s > T_0$ și $P^*_{s,e} > P_{s,0}$

b) $T_s > T_0$ și $P_{s,0} > P^*_{s,e}$

c) $T_s < T_0$ și $P_{s,0} > P_{s,tr} > P^*_{s,e} > P_{s,e}$

y_s, y_g — elasticitatea şurubului şi, respectiv, a garniturii;

φ — rotaţia talerului flanşei în jurul centrului garniturii de etanşare, determinată de un moment egal cu unitatea;

a_G rezultă din (figura 3);

$$P_{s,e} = P_{1,e} + P_{2,e} \tag{13}$$

unde:

$P_{1,e} = \frac{\pi \cdot D_3^2}{4} \cdot p_c$ — forţa de desfacere;

$P_{2,e} = 2\pi \cdot D_3 \cdot b \cdot p_e$ — forţa de etanşare.

În relaţia (13), p_c este presiunea de calcul; b — lăţimea de calcul al garniturii, iar $p_e = m.p_c$ presiunea de etanşare (m — coeficient dependent de forma şi dimensiunile garniturii şi de natura materialului garniturii). În cazul frecvent $\alpha_f = \alpha_s = \alpha$, fluctuaţia forţei din şurub:

$$\Delta P_s = \frac{\alpha \cdot (T_f - T_s)}{y_s + y_g + 2\varphi \cdot a_G^2} \tag{14}$$

creşte cu mărirea diferenţei de temperatură ($T_f - T_s$). Aceasta atinge valoarea maximă în cursul regimului tranzitoriu, după cum rezultă şi din figura 6, în care $\Delta T_{23} = (T_f - T_s)$.

În perioada regimului de funcţionare tranzitorie:

$$P_{s,tr} = P_{s,e} + \Delta P_{s,tr} \tag{15}$$

în care $\Delta P_{s,tr}$ se calculează cu relaţia (14) pe baza diferenţei de temperatură ($T_f - T_s$) (fig. 6) specifică acestui caz.

În consecinţă, aparatele şi maşinile prevăzute cu îmbinări demontabile cu flanşe şi şuruburi, care au o funcţionare ciclică, trebuie verificate şi la oboseală. Aparatele care au funcţionare ciclică sînt, în general, solicitate la oboseală la număr redus de cicluri.

Solicitarea la oboseală a utilajului chimic, precum şi efectul acesteia asupra duratei regimului tranzitoriu vor fi tratate pe larg într-o altă lucrare.

Bibliografie

1. Jinescu, V. V. şi Paunescu, M., Rev. Chimie, **26**, nr. 7 1975, p. 582
2. Renert, M., Calculul şi construcţia utilajului chimic, **I**, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1971.

* * *

cronică

CONGRESUL INTERNAŢIONAL DE CIBERNETICĂ ŞI SISTEME

Sub înaltul patronaj al preşedintelui Republicii Socialiste România, tovarăşul **NICOLAE CEAUŞESCU,** între 25 şi 29 august 1975 s-au desfăşurat la Bucureşti lucrările celui de-al treilea Congres de cibernetică şi sisteme.

La festivitatea de deschidere au luat parte **Manea Mănescu,** prim-ministru al guvernului, **Paul Niculescu,** viceprim-ministru al guvernului, ministrul educaţiei şi învăţămîntului, **Ion Ursu,** preşedintele Consiliului Naţional pentru Ştiinţă şi Tehnologie, **Constantin Ionescu,** ministrul industriei construcţiilor de maşini-unelte şi electrotehnice.

Au participat, de asemenea, **John Rose,** director general al Organizaţiei mondiale pentru sisteme generale şi cibernetică, şi **James Harrison,** subdirector general al UNESCO.

La lucrările congresului au luat parte specialişti din peste treizeci de ţări din Europa, Asia, Africa şi America.

Au fost prezentate peste 300 de lucrări cu o tematică variată, de un înalt nivel teoretic şi cu importante aplicaţii în diferitele ramuri industriale.

Congresul a cuprins trei simpozioane, şapte secţiuni, o masă rotundă, o discuţie în forum deschis şi o întîlnire a grupului european pentru sisteme Fuzzi.

Temele au fost următoarele:

Simpozioane:

1. Cibernetica economică şi conducerea.
2. Teoria sistemelor.
3. Biocibernetica mondială.

Secţiuni:

1. Sistemele cibernetice economice şi conducerea.
2. Sisteme şi modele.
3. Cibernetică industrială.
4. Cibernetica şi mediul înconjurător.
5. Comunicaţii, învăţămînt şi informatică.
6. Inteligenţă artificială.
7. Neuro şi biocibernetică.

Masă rotundă: Dezvoltarea informaticii în următorii 25 de ani.

Forum deschis: Perspectivele ştiinţei şi tehnologiei pentru următorii 30 de ani.

Lucrările prezentate şi discuţiile purtate în legătură cu acestea au scos în evidenţă orientările teoretice şi rezolvările practice ale ciberneticii în economie, industrie, învăţămînt şi medicină.

Aplicaţii ale ciberneticii în industria chimică au constituit preocupări pentru participanţii din ţară şi străinătate, care s-au concretizat atît prin lucrările prezentate, cît şi prin interesul arătat la expunerea acestora. În general, lucrările privitoare la industria chimică au fost prezentate în cadrul secţiunii „Cibernetica industrială".

Dintre acestea, cele cu aplicabilitate directă în sectorul industriei chimice au fost:

— Modelarea bilanţurilor de materiale ale proceselor chimice staţionare prin programare dinamică şi liniară. (**L. Badea,** Direcţia tehnică — Ministerul Industriei Chimice).

— Simularea funcţionării instalaţiilor chimice în regim staţionar şi rolul său în analiza şi realizarea în condiţii optime a tehnologiilor moderne. (**M. Bălceşti-Ionescu** şi **M. Neguţ,** Centrul de calcul al industriei chimice).

— Metode informaţional-statistice de analiză şi sinteză a sistemelor cibernetice tehnice (**C. Buda,** Institutul politehnic-Iaşi şi **S. Bajureanu,** Combinatul petrochimic-Piteşti).

— Studiul sistematic al instalaţiilor de etilenă (**L. Carr,** Gulf Oil Corporation, Pittsburg, S.U.A.).

— Conducerea optimă a unei instalaţii de polietilenă de înaltă presiune (**M. Ciochină,** Centrul de calcul al industriei chimice şi **T. Dumitru,** ICECHIM).

— Modelul sistemului energetic în industria chimică (**I. Grigoriu,** IPROCHIM).

— Conducerea optimală a instalaţiilor din rafinării (**M. Guran,** Institutul central de conducere şi informatică).

— Optimizarea reglării unor reactoare catalitice dintr-o instalaţie de etilenă, cu un calculator de tip real (**V. Laiber, T. Racoviţan** şi **D. David,** Combinatul petrochimic-Piteşti).

În cadrul secţiunii „Comunicaţii, învăţămînt şi informatică", **E. Niculescui-Mizil** (Centrul de calcul al industriei chimice) a prezentat lucrarea „Funcţia cantităţii de informaţie în sisteme sociale".

Prin tematica aleasă, prin propunerile cuprinse şi prin nivelul ştiinţific la care au fost tratate, lucrările menţionate au arătat preocupările existente în acest important sector industrial, industria chimică, pentru optimizarea deciziilor tehnico-economice cu ajutorul calculatoarelor electronice. Ele au confirmat, împreună cu numeroase alte lucrări prezentate de către specialiştii români din alte sectoare de activitate, prestigiul de care se bucură pe plan mondial şcoala românească de cibernetică.

OCTAVIAN RADOVICI
EUGENIA LUDOȘAN
EUGEN ROMAN
MARIA STRETCU

Inhibitori de coroziune netoxici pentru sistemele de răcire cu apă

D.C. 620.197.3

Experimental studies have been carried out, both in static and dynamic regime, in order to obtain nonpolluting and efficient corrosion inhibitors for cooling water systems in the range of temperatures of 25—80°C. The efficiency of phosphates, nitrites, molybdates and of their mixtures with chromates on the corrosion of carbon steel has been determined.

Tendința actuală în domeniul combaterii coroziunii în sistemele de răcire cu apă constă în utilizarea inhibitorilor nepoluanți sau cu un grad scăzut de poluare [1—15].

În această lucrare se prezintă rezultatele încercărilor efectuate în laborator în scopul găsirii unui amestec de inhibitori de coroziune pentru sistemele de răcire cu apă, amestec care să nu fie toxic sau să aibă un grad redus de toxicitate, să prezinte o eficiență tehnico-economică ridicată, iar în compoziția lui să intre numai substanțe care se produc în țară.

Încercări experimentale

Determinările s-au efectuat folosind apă de răcire, a cărei compoziție este prezentată în tabelul 1.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE APEI DE RĂCIRE

Caracteristici	Valoarea	Observații
Duritatea totală, g	1,90	Determinarea efectuată în laborator
Conținut în Cl^-, mg/l	165,00	
ρH	8,30	
S organic, mg/l	7,50	
Conținut în Cl_2, mg/l	1,25	
Conținut în O_2, mg/l	8,19	

Eșantioanele metalice au fost confecționate din oțel carbon tip OL_{32} și OLT_{32}, a căror compoziție după STAS este menționată în tabelul 2.

Ca inhibitori au fost folosite următoarele substanțe: fosfat trisodic ($Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$), cromat de sodiu ($Na_2CrO_4 \cdot 2H_2O$), sulfat de zinc ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$), molibdat de sodiu (Na_2MoO_4), azotit de sodiu ($NaNO_2$), tripolifosfat de sodiu ($Na_5P_3O_{10}$), alchilarilsulfonat de sodiu, lignosulfonat de sodiu și etilendiamina acidului tetraacetic (EDTA).

Eficiența inhibitorilor de coroziune a fost determinată prin metoda gravimetrică, probele metalice fiind menținute în mediul corosiv timp de 10 zile, la temperatura de 25°C. Inhibitorii care au prezentat o eficacitate ridicată au fost verificați în sistem dinamic într-o instalație pilot de laborator. În figura 1 se prezintă schema acesteia.

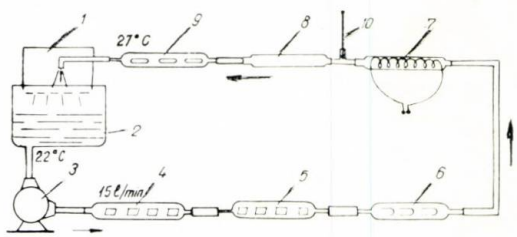


Fig. 1. Schema instalației pilot de laborator:
1 — vas cu fundul perforat; 2 — rezervor de acumulare; 3 — pompă de recirculare; 4, 5, 6, 9 — tuburi de sticlă cu eșantioane metalice; 7 — țeavă metalică încălzită în exterior la 80°C; 8 — țeavă metalică neîncălzită; 10 — termometru.

Tabelul 2

COMPOZIȚIA OȚELURILOR LUATE ÎN LUCRU

Marca	STAS	Compoziție				
		C	Mn	Si_{max}	S_{max}	P_{max}
OL_{32}	500—63	0,06—0,12	0,25—0,50	0,07	0,045	0,055
OLT_{32}	2881—61	0,06—0,13	0,3—0,5	urme	—	—

Pentru obținerea informațiilor asupra mecanismului de acțiune a inhibitorilor au fost folosite metode electrochimice. Electrozii de lucru au fost confecționați din oțel tip OL_{38}. Curbele de polarizare au fost trasate cu ajutorul unui montaj potențiostatic obișnuit (electrod de referință — electrodul de calomel saturat), după stabilizarea relativă a procesului de coroziune (aproximativ 100 ore).

Rezultate obținute

În tabelul 3 sînt prezentate rezultatele obținute în încercările experimentale în care s-au folosit ca inhibitori fosfat de sodiu sau amestecuri pe bază de fosfat. Influența prezenței cromatului de sodiu (1mg Cr^{6+}/l) în apa tratată cu fosfat trisodic este evidentă, de exemplu, pentru concentrația de 100 mg PO_4^{3-} 3−/l, eficiența avînd valoarea de 77,30%, iar la adăugarea cromatului, eficiența se ridică la 81,50%. La introducerea sulfatului de zinc se obține o ușoară creștere a vitezei de coroziune, fapt care duce la concluzia că această substanță în realitate nu are proprietățile unui inhibitor de coroziune. Se știe, însă, că el poate acționa în timp, depunîndu-se în zonele active ale suprafeței metalului și încetinind astfel apariția coroziunii punctiforme.

În figura 2 sînt prezentate curbele de polarizare pentru oțel carbon în contact cu apa de răcire tratată cu fosfat trisodic. Din aceste curbe se observă că ionul fosfat (PO_4^{3-} — 200 mg/l), adăugat în apa de răcire, are o influență mixtă — anodică și catodică — asupra procesului de coroziune. Acțiunea fosfatului este determinată, în special, de apariția unui film de reacție care acoperă întreaga suprafață, blocînd astfel ambele procese ale coroziunii. Influența ionului cromat este pusă în evidență de curba anodică.

În tabelul 4 și figurile 3 și 4 sînt date rezultatele obținute la tratarea apei de răcire cu molibdat de sodiu și cu amestecul molibdat — cromat. S-a constatat că molibdatul acționează ca inhibitor al coroziunii oțelului numai atunci cînd apa este saturată în oxigen.

Prezența cromatului ridică eficiența molibdatului doar la concentrații mici.

Rolul oxigenului în acțiunea molibdatului este pus în evidență de măsurătorile electrochimice. Chiar

Tabelul 3

VITEZA DE COROZIUNE A OȚELULUI CARBON ÎN APA DE RĂCIRE TRATATĂ CU Na_3PO_4, TEMP. 20°C

Nr. crt.	Inhibitor	Viteza de coroziune			Eficiența inhibitorului, %
		conc. mg/l	g/m². h. 10^{-3}	mm/an. 10^{-3}	
0	Apă de răcire fără inhibitor	—	68,02	75,50	—
1	Fosfat trisodic	50	48,40	53,77	22,40
		100	14,15	15,70	77,30
		200	4,31	4,78	93,09
		300	4,76	5,28	92,40
2	Fosfat trisodic + cromat de sodiu	50+1	38,00	42,00	44,50
		100+1	13,70	14,00	81,50
		200+1	1,12	1,24	98,40
		300+1	1,12	1,24	98,40
3	Fosfat de sodiu + cromat de sodiu + sulfat de zinc	50+1+1	51,20	56,80	27,40
		100+1+1	18,40	20,40	73,00
		200+1+1	6,40	7,11	90,00
		300+1+1	7,07	7,85	89,60

Tabelul 4

VITEZA DE COROZIUNE A OȚELULUI CARBON ÎN APĂ TRATATĂ CU Na_2MoO_4 LA 25°C

Nr. crt.	Inhibitor		Viteza de coroziune		Eficiența inhibitorului, %	Observații
	denumire	conc. mg/l	g/m².h.10^{-3}	mm/an. 10^{-3}		
0	Apă fără inhibitor		88,00	97,77	—	
1	Molibdat de sodiu	50	57,92	64,30	34,00	Mediul coroziv a fost saturat cu O_2.
		100	27,00	30,20	69,10	
		200	3,46	3,84	96,00	
		3300	0,19	0,21	99,77	
2	Molibdat de sodiu + cromat de sodiu	50+1	39,80	44,20	54,60	
		100+1	3,89	4,32	95,40	
		200+1	3,41	3,79	96,40	
		300+1	3,01	3,34	96,70	

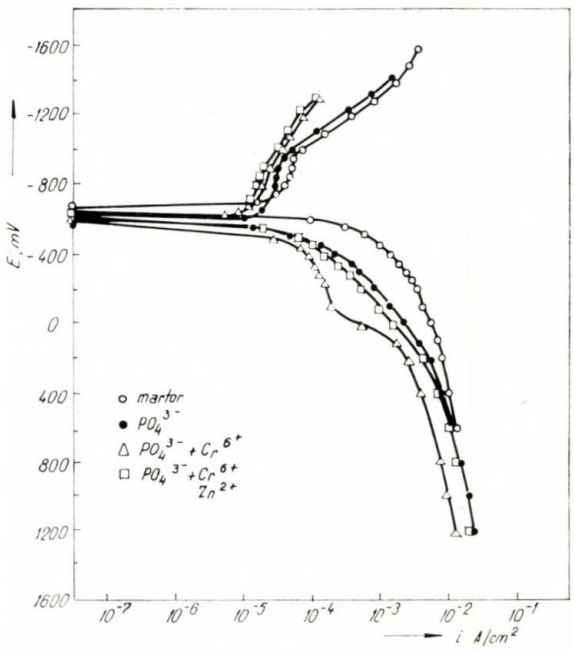


Fig. 2. Curbele de polarizare a oțelului carbon în apă de răcire + Na_3PO_4.

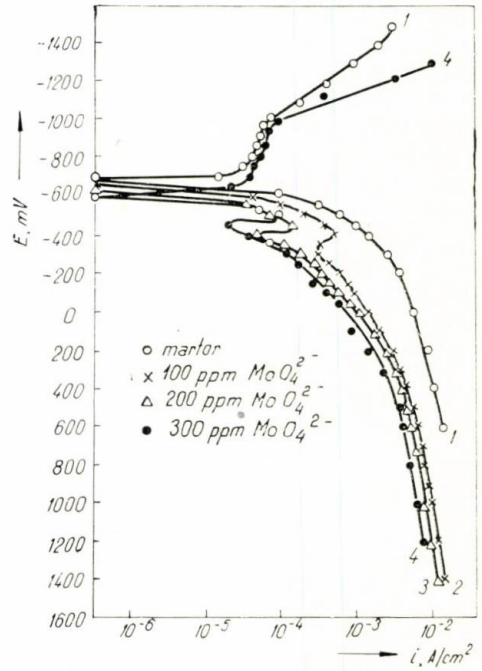


Fig. 3. Curbele de polarizare a oțelului carbon în apă de răcire + Na_2MoO_4.

la concentrația de 300 mg/l MoO_4^{2-}, dacă aerația este slabă, se constată (fig. 3) o acțiune slabă asupra procesului anodic, astfel încît oțelul nu ajunge în stare pasivă. În cazul saturării apei cu oxigen, acțiunea inhibitorului apare evidentă în zona anodică (fig. 4). Această comportare se datorește caracterului slab oxidant al molibdatului, care în lipsa oxigenului nu poate duce la formare de pelicule. Deci, acest inhibitor nu poate fi folosit decît în sisteme de răcire cu o aerare puternică în tot traseul.

Azotitul de sodiu are o eficiență de 50% la concentrația de 200 mg/l NO_2^- (tabelul 5). În amestec cu cromat (Cr^{6+} — 1 mg/l), eficiența acestui inhibitor crește pînă la 80%. Concentrațiile joase de inhibitor 50—100 mg/l nu conduc la apariția filmelor de pasivitate (fig. 5). Creșterea concentrației de inhibitor peste aceste valori duce la deplasarea potențialului staționar spre valori mai pozitive. Valoarea mică a curentului anodic pentru concentrația de 300 mg/l NO_2^- arată apariția unui film de pasivitate, care controlează viteza de dizolvare a metalului.

Deoarece molibdații și azotiții nu sînt considerate substanțe poluante, s-a încercat obținerea unui amestec sinergetic de inhibitori nepoluanți pentru inhibiția coroziunii în ape de răcire. În tabelul 6 sînt prezentate datele obținute în urma tratării apei cu amestecul Na_2MoO_4 — $NaNO_2$ în diverse proporții. Urmărind datele din tabel se observă că există concentrații optime de molibdat și azotit (50—50) la care se obține eficiența de 99,56%. La concentrații scăzute de molibdat (10 mg/l MoO_4^{2-}), eficiența amestecului este mai mică de 50%. De asemenea se constată că mărirea concentrației celor doi componenți peste 50 mg/l nu este justificată, deoarece, eficiența nu crește prea mult.

Tabelul 5

VITEZA DE COROZIUNE A OȚELULUI CARBON ÎN APA DE RĂCIRE TRATATĂ CU $NaNO_2$ LA 25°C

Nr. crt.	Inhibitor		Viteza de coroziune		Eficiența inhibitorului, %
	denumirea	conc., mg/l	g/m²·h·10⁻³	mm/an·10⁻³	
0	Apă fără inhibitor	—	88,00	97,77	—
1	Azotit de sodiu (NO_2^-)	50	83,00	92,04	5,90
		100	81,00	90,00	7,96
		200	43,40	48,00	50,08
		300	43,00	47,60	51,60
2	Azotit de sodiu (NO_2^-) + cromat de sodiu (Cr^{6+})	50+1	60,00	66,00	33,50
		100+1	52,00	57,70	41,00
		200+1	9,00	10,30	90,00
		300+1	9,12	10,20	89,60

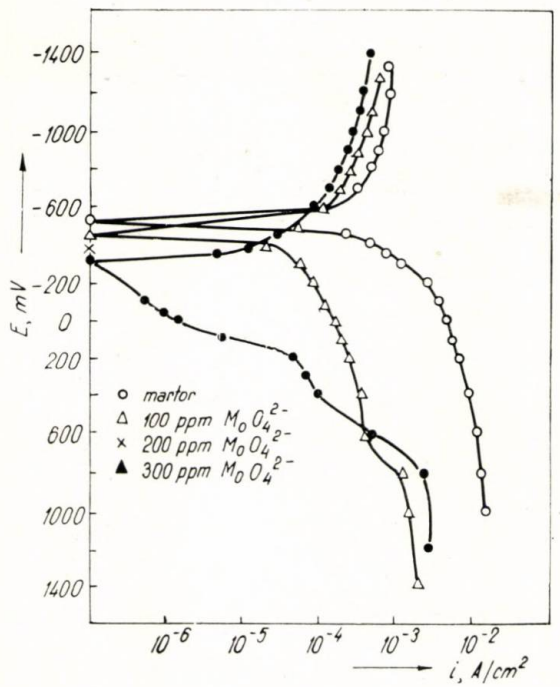


Fig. 4. Curbele de polarizare ale oțelului carbon în apă de răcire saturată cu oxigen + Na_2MoO_4.

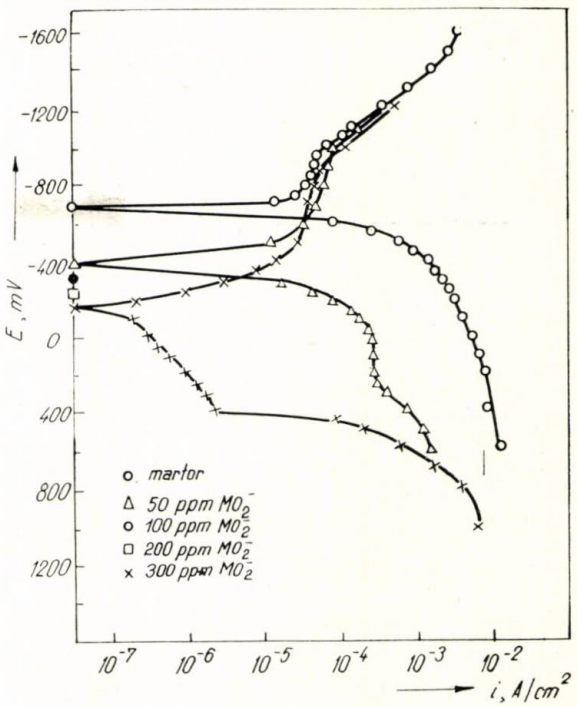


Fig. 5. Curbele de polarizare ale oțelului carbon în apa de răcire + $NaNO_2$.

Amestecurile de inhibitori care au prezentat eficiență ridicată în determinările de laborator au fost supuse testării în pilotul de laborator, în care apa este recirculată cu o viteză de 15 l/min. și este permanent aerată. Trebuie remarcat faptul că viteza de coroziune a oțelului carbon în condiții statice este de 88.10^{-3} g/m² · h, iar în condiții dinamice este de 106.10^{-3} g/m² · h.

În tabelul 7 sînt prezentate vitezele de coroziune a oțelului carbon în sistem dinamic, precum și eficiența amestecurilor menționate.

Tabelul 6

VITEZA DE COROZIUNE A OȚELULUI CARBON ÎN APĂ TRATATĂ CU $NaNO_2$ — Na_2MoO_4 LA 25°C

Nr. crt.	Inhibitor		Viteza de coroziune		Eficiența inhibitorului %
	denumirea	conc. mg/l	g/m².h.10^{-3}	mm/an.10^{-3}	
0	Apă fără inhibitor	—	88,00	97,77	—
1	Molibdat (MoO_4^{2-}) Azotit (NO_2^-)	10 100	57,92	64,30	34,00
2	Molibdat Azotit	10 200	47,30	52,50	46,30
3	Molibdat Azotit	50 50	0,394	0,43	99,56
4	Molibdat Azotit	50 100	0,394	0,43	99,56
5	Molibdat Azotit	50 200	0,345	0,38	99,61

Experimentările din pilot arată că amestecurile de $NaNO_2$ — Na_2CrO_4 și Na_2MoO_4 — $NaNO_2$ nu formează pelicule protectoare pe suprafața oțelului, astfel că eficiența rămîne la valori relativ scăzute (62—67%).

Amestecul de Na_2PO_4 — Na_2CrO_4 — $ZnSO_4$ formează pelicule care rezistă în condiții de recirculare a apei, eficiența acestui amestec rămînînd la valori peste 90%.

Pentru acest amestec de inhibitori s-a urmărit influența *p*H-ului și a indicelui de concentrație asupra eficienței de inhibiție. În figura 6 sînt prezentate variațiile vitezei de coroziune a oțelului carbon la

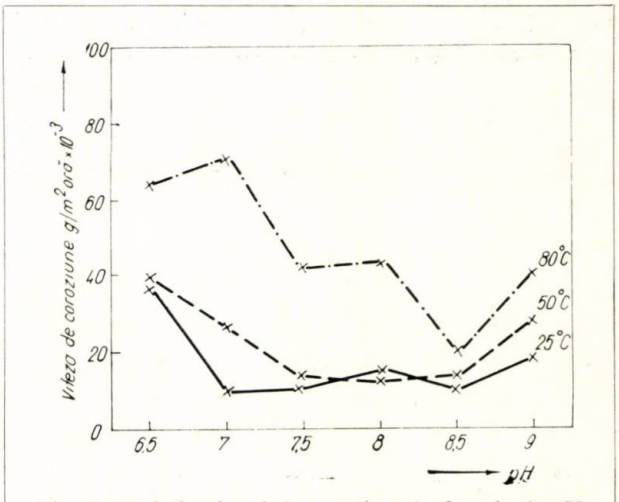


Fig. 6. Variația vitezei de coroziune în funcție de *p*H pentru apa de răcire tratată cu Na_3PO_4 + Na_2CrO_4 + + $ZnSO_4$.

Tabelul 7

VITEZA DE COROZIUNE A OȚELULUI CARBON ÎN PREZENȚA UNOR INHIBITORI DE COROZIUNE ÎN APĂ DE RĂCIRE
(Experimente efectuate în pilot de laborator)

Nr. crt.	Inhibitor		Viteza de coroziune		Eficiență inhibitor, %	Observații
	Denumirea	Conc., mg/l	g/m². h. 10^{-4}	mm/an. 10^{-3}		
0	Proba-martor	—	106,28	118,88	—	—
1	Fosfat trisodic Cromat de sodiu Sulfat de zinc Lignosulfonat	100 1 1 100	10,62	11,89	90	Teava încălzită necorodată și fără depuneri
2	Molibdat de sodiu Azotit de sodiu	50 50	39,30	43,70	62,70	Depuneri în circuit
3	Fosfat trisodic Cromat de sodiu Dispersil	200 1 100	9,82	10,91	91,00	Depuneri în circuit
4	Azotit de sodiu Cromat de sodiu Dispersil	200 1 100	34,10	38,00	67,80	Depuneri în circuit

variația *p*H-ului apei tratate cu fosfat — cromat — sare de zinc, la temperaturile de 25, 50 și 80°C. S-a ajustat *p*H-ul apei cu NaOH și H_2SO_4. Se constată că în limitele de *p*H = 7—9, la temperaturile de 25 și 50°C, viteza de coroziune a oțelului carbon în apă tratată cu amestecul menționat nu depășește valoarea de $28 \cdot 10^{-3}$ g/m²·h. La temperatura de 80°C acțiunea inhibitorului nu este modificată în limitele de *p*H = 7,5—9.

S-a mărit concentrația ionilor de calciu și de clor prin adăugare de $CaCl_2$ și NaCl de 1,5 și, respectiv, de 2,5 ori. Urmărindu-se comportarea amestecului fosfat — cromat — sare de zinc față de oțelul carbon, prin metoda pierderii în greutate s-a constatat că eficiența de 90% a acestui amestec în apa cu indice de concentrație 1 scade la 88,50% pentru indicele de concentrație 1,5 și ajunge la 85,70% la indicele de concentrație 2,5.

Concluzii

Rezultatele obținute prin metode de laborator și în instalația-pilot arată că pentru combaterea coroziunii instalațiilor de răcire cu apă se poate folosi (pentru apa studiată) următorul amestec de inhibitori:

— fosfat trisodic ($Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$) 100 mg PO_4^{3-}/l
— cromat de sodiu ($Na_2CrO_4 \cdot 2H_2O$) 1 mgCr^{6+}/l
— sulfat de zinc ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) 1 mgZn^{2+}/l

Acest amestec prezintă următoarele avantaje:

— conține substanțe poluante (crom și zinc) în concentrații mici, astfel încît amestecul de inhibitori prezintă un nivel poluant foarte scăzut;

— prezintă eficiență ridicată (peste 80%) chiar și la temperaturi de 80—90°C;

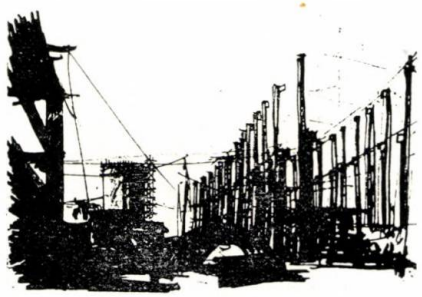
— acționează într-un domeniu larg de *p*H (7,5—9);

— pelicula protectoare formată pe oțel nu este penetrată de ionii de clor pînă la concentrația de 400 mg/l, ceea ce permite mărirea indicelui de concentrație a apei de răcire;

— este format din substanțe care se produc în țară.

Bibliografie

1 Cone, C. S., Materials Protection, **9**, nr. 7, 1970, p. 323.
2. Freedman, A. J. și colab., Nalco Rerprint, nr. 101, april 1960.
3. Constantinescu, S. și colab., Coroziunea microbiologică și combaterea ei, Ed. Tehnică, București, 1972, p. 63.
4. Carter, D. A. și colab., Materials Protection, **11**, nr. 5, 1972, p. 35.
5. Donahue, J. M., Materials Protection, **11**, nr. 6, 1972, p. 19.
6. Radovici, O. și colab., Revista de chimie, **24**, nr. 9, 1973, p. 76.
7. Hatch, G. B., Werkstoffe, Korrosicn, **19**, nr. 3, 1968, p. 257.
8. Weisstuch, A. și colab., Materials Protection, **11**, nr. 11, 1972, p. 23.
9. Radovici, O., și colab., Revista „Energetica", în curs de apariție
10. Uhlig, H. H., Corrosion et Protection, Dunod, Paris, 1970, p. 253.
11. * * * Nalco Technifex, nr. 76 1970.
12. Hwa, C. M., Materials Protection, **10**, nr. 12, 1971, p. 24.
13. Hatch, G. B. și colab., Materials Protection, **11**, nr. 1, 1972, p. 39.
14. Ralston, P. H., Materials Protection, **11**, nr. 6, 1972, p. 42.
15. * * * Materials Protection, **11**, nr. 6, 1972, p. 49.



GRIGORE POPA
VALERICĂ DUMITRESCU

Reacția molibdenului cu derivați polifenolici în prezența hidroxilaminei

D.C. 543.42.062:546.776:547.555

The reaction of the molybdenum with 4-propionylpyrogallol, gallobenzophenone and 4-galloylpyrogallol in the presence of the hydroxylamine hydrocloride at pH = 4,6 have been studied. By means of this study, it is possible to determinate the amounts of molybdenum in the 1—20 μg/ml range.
The molybdenum in ferromolybdenum alloy, with proposed systems has been determinated after separation of the iron by extraction method. The determination error is not larger than 2.05%.

Un studiu aprofundat asupra reacției molibdenului hexavalent cu hidroxilamină l-a efectuat Lassner și col. [1, 2]. În urma acestui studiu pe baza spectrelor din U.V., vizibil și I.R., s-a constatat că hidroxilamina nu reduce Mo(VI) la Mo(V) ci formează un complex binar nesaturat. În acest complex hidroxilamina se comportă ca ligand bidentat, fiind legată coordinativ de Mo(VI) prin cei doi atomi de azot și oxigen. Acest complex binar Mo(VI) — NH_2OH are capacitatea să interacționeze cu un al doilea ligand, formînd complecși ternari. Se cunosc lucrări pentru determinarea Mo(VI) care folosesc derivați fenolici [3], EDTA [4], PAR [5], 0,0' - dihidroxiazo-compuși [6], violetul de pirocatehină [7], drept al doilea ligand, în sistemul ternar Mo—hidroxilamină—ligand.

În prezenta lucrare s-a studiat spectrofotometric reacția molibdenului hexavalent cu derivații polifenolici 4-propionil-pirogalol (2,3,4 -trihidroxipropionfenonă) (I), galobenzofenonă (2,3,4-trihidroxibenzofenonă) (II), 4-galoilpirogalol (2,3,4, 3′, 4′, 5′-hexahidroxibenzofenonă) (III) în prezența clorhidratului de hidroxilamină în sistem ternar determinîndu-se molibdenul dintr-un aliaj feromolibden.

Acești reactivi au fost folosiți în sistem binar pentru determinarea spectrofotometrică a Mo(VI) [8, 9].

Partea experimentală

Aparatură

Determinările spectrofotometrice au fost efectuate la un spectrofotometru Beckman DB și un spectrofotometru Speckol Carl Zeiss-Jena, iar *p*H-ul s-a măsurat la un *p*H-metru MV-11 S Claman&Grahnert.

Reactivii folosiți

— Sinteza reactivilor 4-propionilpirogalol, galobenzofenonă și 4-galoilpirogalol utilizați în această lucrare a fost prezentată în lucrările anterioare [8, 9]. Pentru determinări se folosesc soluții alcoolice 0,5% de 4-propionilpirogalol, 0,2% de galobenzofenonă și 0,2% de 4-galoilpirogalol.

— Molibdat de amoniu p.a. Merck. Titrul soluției s-a determinat gravimetric cu oxină [10].

— Soluții tampon acid acetic — acetat de sodiu după Walpole.

— Soluție de clorhidrat de hidroxilamină 10%.

Studiul variației absorbției în funcție de lungimea de undă

În figura 1 sînt reprezentate spectrele de absorbție ale complecșilor molibden — hidroxilamină — reactivii polifenolici (curbele *a*, *b*, *c*) la *p*H = 4,6 și ale soluțiilor martor la aceiași valoare de *p*H (curbele *a′*, *b′*, *c′*).

Aceste spectre s-au obținut prin măsurarea absorbției unor soluții ce conțin 2 cm³ molibdat de amoniu (concentrația molibdenului = 100 μg/cm³), 2 cm³ soluție 10% clorhidrat de hidroxilamină, 5 cm³ soluție tampon acid acetic — acetat de sodiu cu *p*H-ul egal 4,6. La aceste cantități s-a adăugat în baloane diferite 2,5 cm³ soluție alcoolică reactiv 4-propionilpirogalol 0,5%, 2 cm³ soluție 0,2% de galobenzofenonă și 2,5 cm³ soluție 0,2% de 4-galoilpirogalol. Baloanele de 25 cm³ s-au adus la semn cu apă distilată. Măsurătorile s-au făcut față de soluții martor preparate în mod analog dar fără molibden.

Cuvele utilizate pentru obținerea spectrelor au fost de 0,5 cm³, spectrele deosebindu-se ca formă de spectrele din sistemele binare corespunzătoare. Spre deosebire de spectrele de absorbție din sistemele binare (molibden — reactiv) în sistemele ternare molibden—hidroxilamină—reactiv, complecșii formați încep să absoarbă la lungimi de undă mai mari. Culoarea soluției în cazul complecșilor molibden-hidroxilamină-reactivi polifenolici este roșu-oranj, deosebită de cea a complecșilor din sistemul molibden-reactivi polifenolici, care este galbenă.

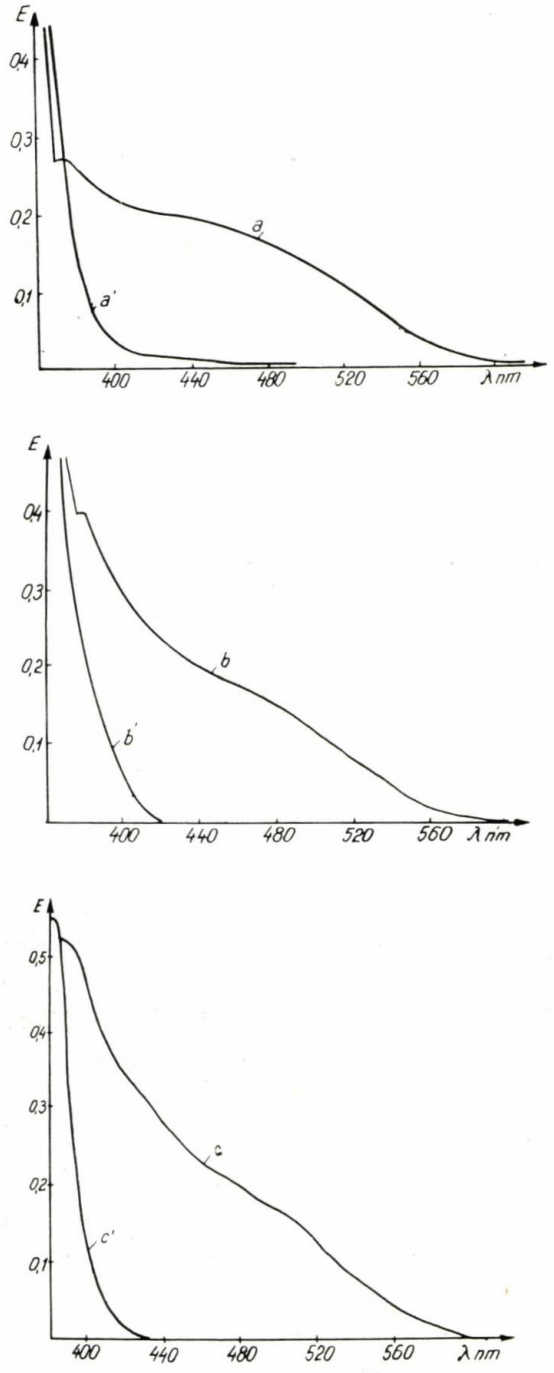


Fig. 1. Spectrele de absorbție ale complecșilor Mo(VI) — hidroxilamină — reactivi polifenolici:

a — spectrul de absorbție al complexului Mo(VI) — hidroxilamină-4-propionilpirogalol. Concentrație Mo(VI) = 8 μg/cm³; *a'* — spectrul de absorbție al 4-propionilpirogalolului; *b* — spectrul de absorbție al complexului Mo(VI) — hidroxilamină — galobenzofenonă. Conc. Mo(VI) = 8 μg/cm³; *b'* — spectrul de absorbție al galobenzofenonei; *c* — spectrul de absorbție al complexului Mo(VI) — hidroxilamină — 4-galoilpirogalol. Concentrație Mo(VI) = 8 μg/cm³; *c'* — spectrul de absorbție al 4-galoilpirogalolului.

Influența *p*H-ului

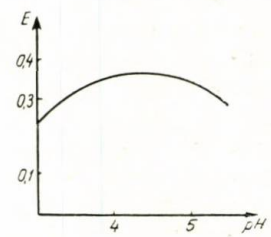
Variația absorbției în funcție de *p*H pentru sistemul molibden—hidroxilamină—4-propionilpirogalol este reprezentată în figura 2, pentru sistemul molibden-hidroxilamină—galobenzofenonă în figura 3, iar pentru sistemul molibden—hidroxilamină—4-galoilpirogalol în figura 4. Valorile absorbțiilor pentru aceiași cantitate de molibden (8 μg MoVI) / cm³) au fost citite la lungimea de undă 410 nm pentru primele două sisteme și la lungimea de undă de 420 nm pentru ultimul sistem. Cantitățile și concentrațiile de hidroxilamină, reactivi și tampon, sînt aceleași ca și în cazul obținerii spectrelor de absorbție din figura 1. Din aceste figuri se observă că absorbția rămîne aproximativ constantă în intervalul de *p*H 4,2—4,8. La valori de *p*H mai mici de 4 absorbția scade mai accentuat decît la valori de *p*H mai mari de 5. Pentru determinări cantitative s-a ales soluția tampon de acid acetic—acetat de sodiu cu *p*H-ul = 4,6 pentru toate cele trei sisteme.

Variația absorbției în funcție de concentrația în molibden

În baloane cotate de 25 cm³ se adaugă cantități variabile de molibdat de amoniu, dintr-o soluție cu titrul de 100 μg Mo(VI) / cm³, 5 cm³ soluție tampon acid acetic—acetat de sodiu cu *p*H = 4,6, 2 cm³ soluție 10% clorhidrat de hidroxilamină și 2,5 cm³ soluție alcoolică 0,5% de 4-propionilpirogalol. Pentru al doilea sistem, molibden—hidroxilamină—galobenzofenonă se adaugă 2 cm³ soluție alcoolică 0,2% de galobenzofenonă, iar pentru sistemul molibden-hidroxilamină — 4-galoilpirogalol 2,5 cm³ soluție alcoolică 0,2% 4-galoilpirogalol, la aceleași cantități menționate mai sus. Se aduce la semn cu apă distilată. Valorile absorbțiilor se citesc la lungimea de undă de 410 nm, în cuve de 1 cm³, față de o soluție martor pentru primele două sisteme și la lungimea de undă de 420 nm pentru ultimul sistem.

În sistemul molibden—hidroxilamină 4-galobenzofenonă la concentrații mai mari de molibden, apare un precipitat care se dizolvă în alcool etilic.

Fig. 2. Variația absorbției în funcție de *p*H în sistemul Mo (VI)—hidroxilamină—4-propionilpirogalol.



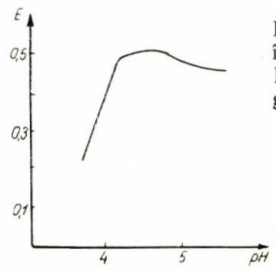
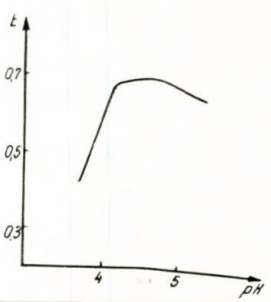


Fig. 3. Variația absorbției în funcție de *p*H în sistemul Mo (VI)—hidroxilamină—galobenzofenonă.

Fig. 4. Variația absorbției în funcție de *p*H în sistemul Mo(VI)—hidroxilamină—4-galoilpirogalol.



Coeficientul molar de absorbție ε_M^{410} este aproximativ 4300 1 $mol^{-1}cm^{-1}$ în sistemul molibden-hidroxilamină-4-propionilpirogalol; $\varepsilon_M^{410} \simeq 5200$ în sistemul molibden—hidroxilamină-galobenzofenonă 1 $mol^{-1}cm^{-1}$, iar în sistemul molibden—hidroxilamină-4 galoilpirogalol $\varepsilon_M^{420} \simeq 8050$ 1. $mol^{-1}cm^{-1}$.

În aceste sisteme se poate determina molibdenul (VI) între limitele de concentrații 1—20 $\mu g/cm^3$.

Determinarea molibdenului dintr-un aliaj feromolibden

Deoarece în sistemele studiate fierul interferă, este necesară separarea lui.

În literatură se cunoaște posibilitatea separării fierului din oțeluri prin extracția lui într-un amestec de volume egale de acetil-acetonă și piridină dizolvate în benzen [11]. Pentru reducerea fierului se utilizează clorhidratul de hidroxilamină.

În urma studiilor făcute [12] am constatat că în acest sistem de extracție, molibdenul nu se extrage.

Pentru analiza unui aliaj feromolibden, se dizolvă 0,05 g aliaj în 9 cm^3 acid sulfuric concentrat, se adaugă 50 cm^3 apă și se încălzește.

Se adaugă 10 cm^3 acid azotic concentrat. Se aduce soluția la balon cotat de 100 cm^3 cu apă distilată. Se ia din acest balon 1 cm^3 și se pune într-o pîlnie de separare. Se aduce *p*H-ul la valoarea 4—5 cu hidroxid de sodiu solid și se tamponează la *p*H = 4,6 cu soluție tampon de acid acetic—acetat de sodiu. Se adaugă 4 cm^3 clorhidrat de hidroxilamină 10%. Extracția se realizează în 5 cm^3 acetilacetonă 0,6 M și 5 cm^3 piridină 1 M dizolvate în benzen, prin agitare timp de 2 min. Se separă fazele și se determină molibdenul cu reactivii menționați la *p*H = 4,6.

În tabelul 1 se dau rezultatele obținute la determinarea molibdenului dintr-un aliaj feromolibden cu 4-propionilpirogalol, în tabelul 2 cu galobenzofenonă și în tabelul 3 cu 4-galoilpirogalol. Lungimile de undă la care s-au efectuat determinările absorbțiilor sînt cele folosite și la probele etalon. După cum se vede din aceste tabele, eroarea de determinare pentru molibden nu depășește valoarea 2,05%. Metodele propuse de determinare a molibdenului din aliajul feromolibden sînt rapide și precise. Timpul de realizare este de 50 min.

Tabelul 1

Grame aliaj	mg Mo, conținut	mg Fe conținut	mg Mo, găsit	eroare la %
0,05	34	16	33,30	2,05
0,05	34	16	33,50	1,47
0,05	34	16	33,35	1,91
0,05	34	16	33,45	1,61
0,05	34	16	33,50	1,47

Tabelul 2

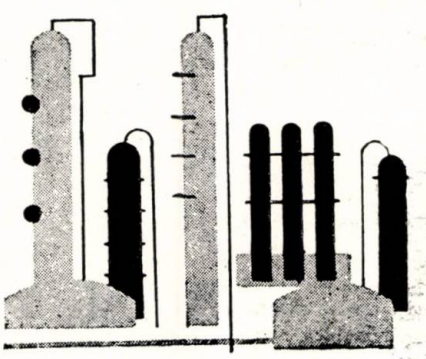
Grame aliaj	mg Mo conținut	mg Fe conținut	mg Mo găsit	eroare la %
0,05	34	16	33,55	1,32
0,05	34	16	33,40	1,76
0,05	34	16	33,35	1,91
0,05	34	16	33,55	1,32
0,05	34	16	33,45	1,61

Tabelul 3

Grame aliaj	mg Mo, conținut	mg Fe, conținut	mg Mo, găsit	eroare la %
0,05	34	16	33,55	1,32
0,05	34	16	33,60	1,17
0,05	34	16	33,65	1,03
0,05	34	16	33,60	1,17
0,05	34	16	33,58	1,23

Bibliografie

1. Lassner, E., J. Less-Common Metals **15**, nr. 2, 1968, p. 143.
2. Lassner, E., Pueschel, R. și Schedle, H., J. Less-Common Metals **15**, nr. 2, 1968, p. 151.
3. Szarvas, P., Jarabin, Z. și Braun, M. V., Proc. Conf. Appl. Phys-Chem. Methods Chem. Anal., Budapest **3**, 1966, p. 155.
4. Lassner, E. și Schedle, H., Talanta **15**, nr. 7, 1968, p. 623.
5. Lassner, E., Puschel, R., Katzengruber, K. și Schedle, H., Mikrochimica Acta, **1**, 1969, p. 134.
6. Savvin, S. B., Mineeva, V. A., Okhanova, L. A. și Pachadzhanov, D. N., Zh. Anal. Khim. **26**, nr. 3, 1971, p. 532.
7. Lebedeva, L. I., Golubtova, Z. G. și Iankovici, N. G., Zh. Anal. Khim. **26**, nr. 10, 1971, p. 1962.
8. Popa, Gr., Dumitrescu, V. și Ciurea, I. C., Rev. de Chim, Anal., **1**, nr. 4, 1971, p. 215.
9. Popa, Gr., Dumitrescu, V., Dumitrescu, N. și Gaivoronschi, B., Rev. de Chim., **24**, nr. 8, 1973, p. 635.
10. Balănescu, Gr., Ann. Chim. anal. appl. **12**, 1930, p. 259.
11. Patil, S. P. și Shinde, V. M., Z. Anal. Chem., **265**, nr. 5, 1973, p. 349.
12. Popa, Gr., Dumitrescu, V., Dumitrescu, N. și Vegh, B. Rev. de Chim., **26**, nr. 2, 1975, p. 160.



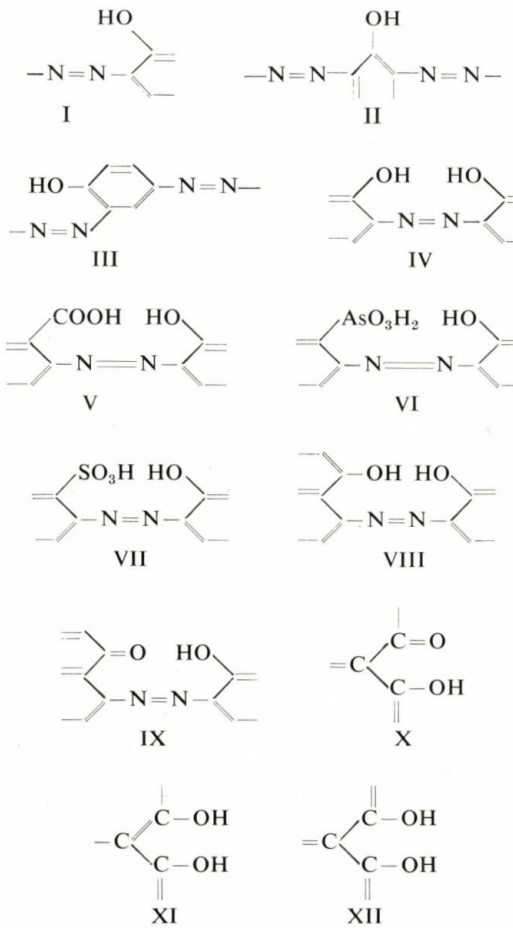
GEORGE E. BAIULESCU
VIORICA NISTREANU

Studiul spectrofotometric al reacției Be(II) cu doi derivați bis-azoici

D.C. 543.42.062:546.45:547.564.6

By studying the functional analytical groups for Be(II), the authors suggested as reagents for the spectrophotometric determination of Be(II) two bis-azoic reagents, namely the diphenyl-3,3'-methyl-4,4'bis-(azosalicylic) acid and the diphenyl-3,3'-metoxi-4,4'-bis-(azo-salicylic)acid. Both reagents allow to determine spectrophotometrically the Be(II) as a function of the working conditions between the limits 0.01 and 0.55 μg Be(II)/cm³. The optimum working conditions and the stoichiometric ratio which in the case of both reagents is Be: R = 2: 1 are shown. The determination of Be(II) has also been studied in the presence of Al, Co, Ni, Fe, Cu and a very good selectivity has been found with both reagents.

Pentru determinarea spectrofotometrică a Be (II) s-au utilizat numeroși reactivi organici. Toți acești reactivi conțin una sau mai multe grupări analitice funcționale de următoarele tipuri [1]:



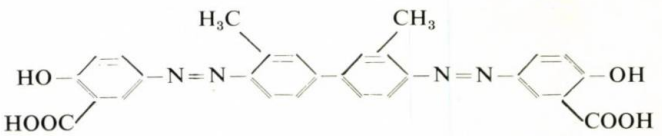
I II III IV V VI VII VIII IX X XI XII

Grupări de tipul X—XII sînt conținute de acidul salicilic și derivații săi care reacționează cu Be (II), formînd combinații complexe stabile cu maximum de absorbție în domeniul ultraviolet [2, 3].

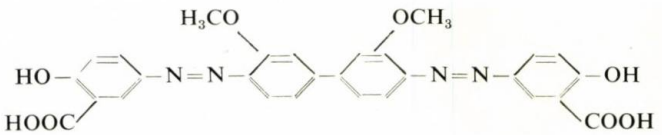
Azoderivații acidului salicilic formează însă combinații colorate cu Be (II) cu maximum de absorbție în domeniul vizibil, cu sensibilități și selectivități foarte bune [4—7].

Pornind de la aceste considerente au fost sintetizați doi noi reactivi bis-azoici și anume:

I — acidul difenil-3,3'-metil-4'4'-bis-(azosalicilic)



II — acidul difenil-3,3'-metoxi-4' 4'-bis-(azo-salicilic)



Reactivii

1. Reactivul (I) a fost sintetizat prin cuplarea *o*-tolidinei tetraazotate cu acid salicilic, iar reactivul (II) prin cuplarea dianisidinei tetraazotate cu acid salicilic. Ambii reactivi au fost purificați prin recristalizare din amestec alcool etilic-apă, iar puritatea lor a fost determinată prin analiză elementară. S-au utilizat soluții apoase din reactivii (I) și (II) ambele de concentrații 0,1% prin dizolvare în apă în mediu alcalin.

2. Soluția de $BeCl_2$ cu un conținut de 19 μg Be/cm³ a fost obținută prin dizolvare de beriliu metalic spectral pur „Johnson Matthey" în HCl concentrat.

3. Soluții tampon de *p*H-uri cuprinse între 1,2—12,5 obținute cu diferite amestecuri tampon.

4. Soluție de complexon III 0,01 M.

Aparatură

Atît spectrele de absorbție, cît și măsurătorile de absorbție au fost efectuate cu un spectrofotometru VSU 2-G cu cuve de 10 mm.

Modul de lucru

Soluțiile de lucru au fost făcute în baloane cotate de 25 ml în care s-au pipetat cantități cuprinse între: 0,1—2 cm^3 soluție de clorură de beriliu; 1—10 cm^3 soluție de reactiv (I) sau (II); 5—15 cm^3 soluții de diferite *p*H-uri, pentru a se stabili condițiile optime de reacție.

Stabilirea pH-ului optim de lucru. Folosind soluții tampon cu *p*H-uri cuprinse între 1,2 și 12,5 obținute cu diferite amestecuri tampon s-au tras următoarele concluzii: *p*H-ul optim pentru determinarea spectrofotometrică a Be (II) cu reactivul (I) este egal cu 6,5 și este obținut cu un amestec tampon citrat de sodiu-hidroxid de sodiu; *p*H-ul optim pentru determinarea spectrofotometrică a Be (II) cu reactivul (II) este egal cu 9 și este obținut cu un amestec tampon glicocol-hidroxid de sodiu.

Stabilirea influenței cantității de tampon asupra extincției. În figura 1 este reprezentată grafic variația

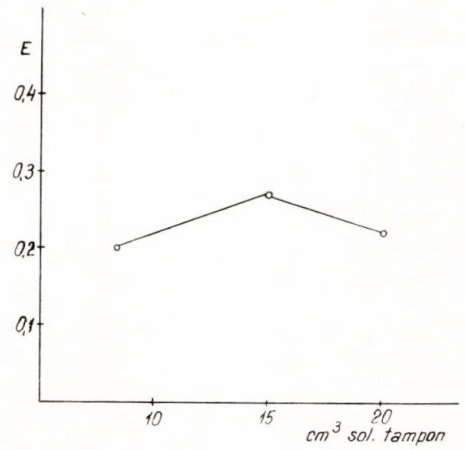


Fig. 1. Variația extincției cu cantitatea de soluție tampon cu *p*H = 6,5 (reactivul I).

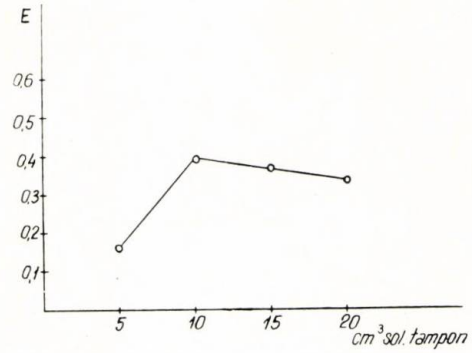


Fig. 2. Variația extincției cu cantitatea de soluție tampon cu *p*H = 9 (reactivul II).

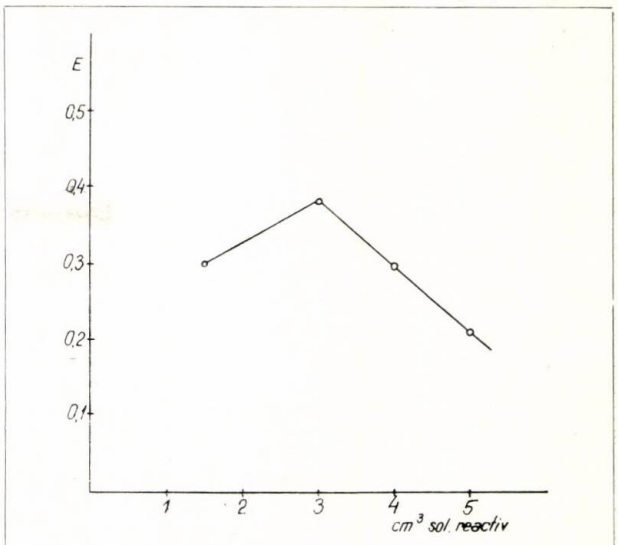


Fig. 3. Variația extincției cu cantitatea de reactiv (I).

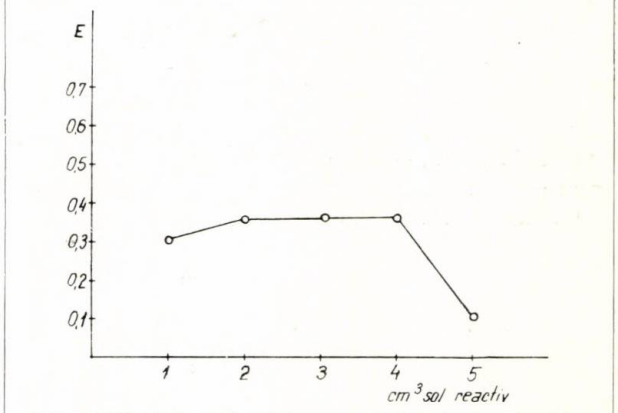


Fig. 4. Variația extincției cu cantitatea de reactiv (II).

extincției cu cantitatea de soluție tampon cu *p*H = 6,5 utilizată în cazul reactivului (I). Se constată că valoarea maximă a extincției se obține la utilizarea unei cantități de 15 cm^3 de soluție tampon. În figura 2 este reprezentată grafic variația extincției cu cantitatea de soluții tampon cu *p*H = 9 utilizată în cazul reactivului (II). Se constată că valoarea maximă a extincției se obține la utilizarea unei cantități de 10 cm^3 de soluție tampon (se pot utiliza încă pentru o tamponare mai bună 15 cm^3).

Studiul influenței cantității de reactiv asupra extincției. În figura 3 este dată variația extincției cu cantitatea de reactiv (I). Se observă că extincția este maximă atunci cînd se utilizează 3 cm^3 soluție de reactiv (I) 0,1% la balon cotat de 25 cm^3. În figura 4 este dată variația extincției cu cantitatea de reactiv (II). În acest caz se observă un palier între 2—4 cm^3, luîndu-se în lucru o cantitate de 3 cm^3 soluții de reactiv (II) 0,1% la o probă de 25 cm^3.

Studiul variației extincției cu lungimea de undă. În figura 5 sînt date spectrele de absorbție ale reactivului (I) și ale compusului său cu Be (II). La examinarea acestui spectru se constată că cea mai indicată lungime de undă pentru determinarea Be (II) este

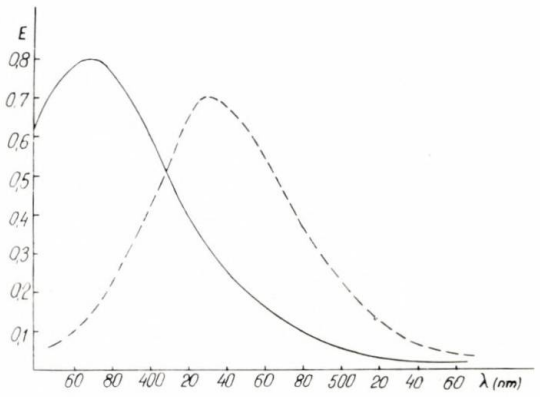


Fig. 5. Spectrele de absorbție:
reactiv (I) (——); compus (----------)

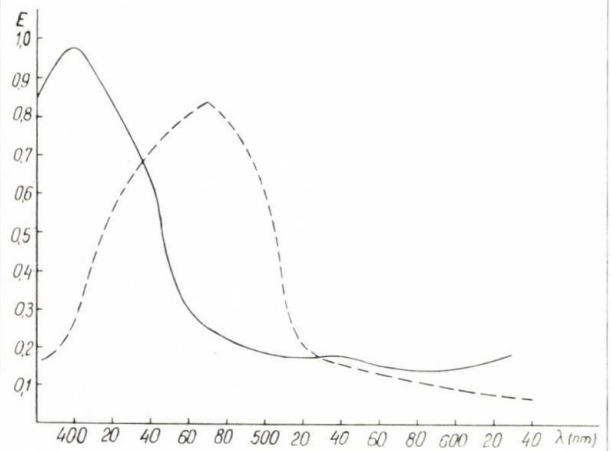


Fig. 6. Spectrele de absorbție:
reactiv (II) (——); compus (----------)

$\lambda = 430$ nm, la care compusul are absorbția maximă. În figura 6 sînt date spectrele de absorbție ale reactivului (II) și al compusului său cu Be (II). Se constată că lungimea de undă cea mai indicată pentru determinarea Be(II) cu acest reactiv este $\lambda = 470$ nm, la care compusul are absorbția maximă.

Studiul variației extincției în funcție de cantitatea de Be(II). În figura 7 s-au reprezentat variațiile extincției compusului format de reactivul (I) cu Be(II) în funcție de cantitatea de Be(II) în următoarele două cazuri:

— dreapta 1 reprezintă variația extincției cu cantitatea de Be(II), citirea extincțiilor făcîndu-se după 1 oră de la prepararea probelor, fără ca probele să fie încălzite.

În acest caz se poate determina Be(II) între limitele 0,015—0,50 μg Be(II) / cm³.

— dreapta 2 reprezintă variația extincției cu cantitatea de Be(II), citirea extincției făcîndu-se după 30 minute de la prepararea probelor, care au fost încălzite timp de 5 minute la o temperatură de 60°C pe baie de apă.

În acest caz se poate determina Be(II) între limitele 0,01—0,40 μg Be(II) / cm³.

Se observă în ambele cazuri o dependență liniară a extincției de cantitatea de Be(II), respectîndu-se legea Lambert — Beer. În figura 8 s-au reprezentat variațiile extincției compusului format de reactivul (II) cu Be(II) în funcție de cantitatea de Be(II). Probele au fost mai întîi încălzite timp de 5 min la 60°C pe o baie de apă, măsurătorile extincției făcîndu-se după 30 min. Se observă o creștere a sensibilității la utilizarea unei cantități de 10 cm³ soluție tampon (dreapta 2) în acest caz Be(II) putîndu-se determina între limitele 0,012—0,45 μg Be(II) / cm³. Pentru o tamponare mai bună a mediului de reacție, se poate utiliza o cantitate de 15 cm³ soluție tampon (dreapta 1) în acest caz, Be(II) putîndu-se determina între limitele 0,017—0,55 μg Be(II) / cm³. În ambele cazuri se observă o dependență liniară a extincției de cantitatea de Be(II).

Determinarea spectrofotometrică a Be(II) cu cei doi reactivi în prezența altor elemente. Deoarece unele dintre cele mai utilizate aliaje de beriliu sînt bronzurile cu beriliu în a căror compoziție intră Cu, Co, Ni, s-au făcut determinări ale Be(II) în prezența acestor elemente și de asemenea, în prezență de Al și Fe. Determinările Be(II) în prezența acestor elemente s-au făcut atît în absența, cît și în prezența unui agent de mascare — complexon III, în soluție 0,01 M. Cu reactivul (I), măsurătorile extincției s-au făcut la

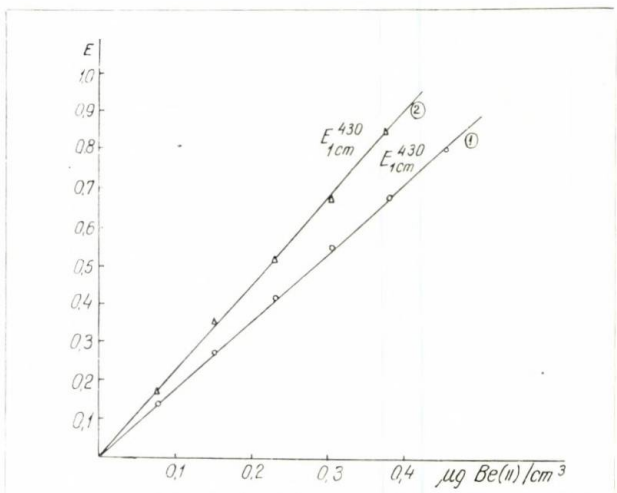


Fig. 7. Variația extincției cu cantitatea de Be (II) (în cazul reactivului (I)).

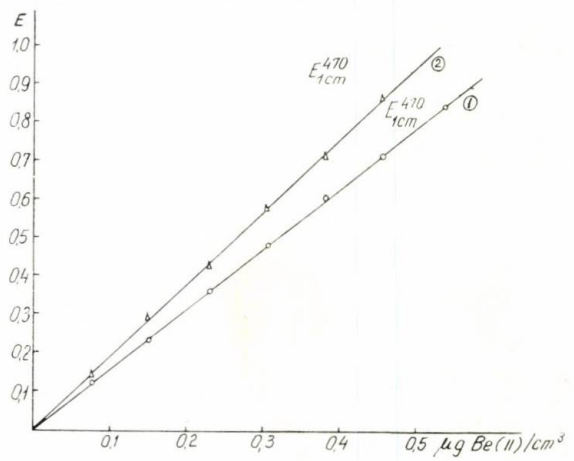


Fig. 8. Variația extincției cu cantitatea de Be (II) (în cazul reactivului (II)).

Tabelul 1

	Raport de determinare	
	fără agent de mascare	cu agent de mascare
Be : Al	1 : 2	1 : 15
Be : Fe	1 : 10	1 : 35
Be : Co	1 : 10	1 : 60
Be : Ni	1 : 40	1 : 100
Be : Cu	1 : 15	1 : 80

Tabelul 2

	Raport de determinare	
	fără agent de mascare	cu agent de mascare
Be : Al	1 : 2	1 : 10
Be : Fe	1 : 15	1 : 40
Be : Co	1 : 20	1 : 80
Be : Ni	1 : 80	1 : 100
Be : Cu	1 : 20	1 : 100

λ = 430 nm, pe probe care conțineau 15 cm³ soluție tampon, 3 cm³ soluție reactiv și cantități diferite de Be(II) și elemente străine. Probele au fost în prealabil încălzite. Determinările s-au făcut întîi în absența agentului de mascare și apoi în prezența de 2 cm³ de complexon III 0,01M constatîndu-se că extincția nu depinde de cantitatea de complexon III adăugată. Rezultatele obținute au fost sintetizate în tabelul 1. Cu reactivul (II), măsurătorile extincției s-au făcut la λ = 470 nm, pe probe conținînd 10 cm³ soluție tampon, 3 cm³ soluție reactiv și cantități variabile de Be(II) și elemente străine. Și în acest caz, probele au fost în prealabil încălzite. Rezultatele obținute în acest caz, cu și fără agent de mascare sînt trecute în tabelul 2.

Se observă că ambii reactivi au o selectivitate bună, mai ales în prezența complexonului III.

Determinarea raportului stoechiometric și a constantei de instabilitate. Pentru determinarea raportului stoechiometric și a constantei de instabilitate s-a folosit metoda variațiilor continue a lui Job [8]. În cazul ambilor reactivi, s-a găsit raportul de combinare Be : R = 2 : 1. Constantele de instabilitate au o valoare medie, la utilizarea reactivului (I) egală cu $4{,}12 \times 10^{-4}$ iar la utilizarea reactivului (II) egală cu $3{,}38 \times 10^{-4}$, ceea ce indică o stabilitate medie a celor 2 compuși formați.

Bibliografie

1. Kuznețov, V. I., Zh. Anal. Khim., **10**, 1955, p. 276.
2. Bruin, H., Karaitis, D. și Temple, R., Austr. J. Chim., **15**, 1962, p. 457.
3. Adamovici, L. P., Krascenko, T. I., Zav. lab., **23**, 1957, p. 416.
4. Baiulescu, G. și Rusu, V., Lucrările celei de a III-a Conferințe Naționale de Chimie analitică, Brașov, **III**, 1971, p. 47.
5. Baiulescu, G. și Ilie, V., Studii și cercetări de chimie, **2**, 1963, p. 291.
6. Adamovici, L. P. și Nyan, Vu Van Zh. Anal., Khim. **23**, nr. 7, 1968, p. 994.
7. Baiulescu, G. și Nistreanu, V., Revista de chimie, **25**, nr. 4, 1974, p. 316.
8. Job, P., Anal. Chem., **10**, 1928, p. 113.

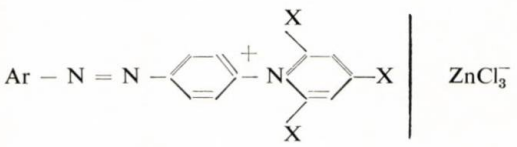
* * *

brevete

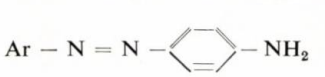
COLORANȚI CATIONICI AZOICI DERIVAȚI DE PIRIDINIU ȘI PROCEDEUL DE PREPARAREA LOR

BREVET Nr. 57177

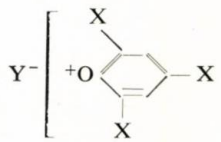
Invenția se referă la noi coloranți cationici azoici derivați de piridiniu, avînd formula generală:



(în care Ar reprezintă o grupă fenil sau o grupă *p*-N,N-dimetilaminofenilen, iar X reprezintă o grupă fenil sau o grupă metil) și la un procedeu de preparare a lor, prin care se tratează un colorant aminoazoic avînd o grupă aminică primară suficient de bazică, cu formula generală:



(în care Ar are semnificațiile date), cu o sare de piridiniu, cu formula generală:



(în care X reprezintă o grupă fenil sau o grupă metil, iar Y reprezintă un anion clorură sau perclorat), prin încălzire în alcool etilic la reflux, în prezență de acid acetic, drept catalizator.

Coloranții prezintă avantajul că lărgesc gama coloranților cationici derivați de piridiniu folosiți la vopsirea fibrelor poliacrilonitrilice și se realizează printr-o metodă simplă, utilizînd materii prime accesibile.

Dosar nr. 75210 — Int. cl.: CO9 b 27/00
Data înregistrării: 21.06. 1973 — Cl: 22 a, 1
Data publicării: 27.09. 1974 — C.Z.U.: 668.8

INVENTATORI:
Ing. Alexandru Balaban
Ing. Florian Arghir Urseanu

TITULAR
Întreprinderea de coloranți „Colorom" — Codlea județul Brașov

ILEANA PANOVICI
CORNELIU MANOLIU

Dozarea anhidridei maleice, a anhidridei hexaclorendometilentetrahidroftalice, a hexaclorciclopentadienei și a monoclorbenzenului în amestec, prin spectrofotometrie de absorbție în I.R.

D.C. 543.42.062:547.462.3—312

The way of determining the maleic anhydride (AM), the hexachlorendomethylenetetrahydrophtalic anhydride (HET), the hexachlorecyclopentadiene (HCCP) and the monochlorebenzene (MCB) mixed as reaction products is presented. The following absorption bands have been chosen: for AM at 895 cm^{-1}, for HET at 943 cm^{-1}, for HCCP at 1140 cm^{-1}. The recordings have been made by means of an I.R. absorption spectrophotometer UR-10 C. Zeiss with double fascicle, using NaCl prism, vats with NaCl windows, d = 0.0168 cm, and benzene as solvent. The mathematical calculus have been made by means of an electronic computer of the Hewlett-Packard type.

În lucrarea de față se arată modul în care s-au putut determina cantitativ anhidrida maleică (AM), anhidrida hexaclorendometilentetrahidroftalică (HET), hexaclorciclopentadiena (HCCP) și monoclorbenzenul (MCB), aflate în amestec ca produs de reacție.

Literatura de specialitate indică domenii de absorbție în I.R. pentru grupele structurale ale acestor componenți [1,2], aceste domenii fiind în general comune la 2—3 componenți din amestec sau se suprapun parțial. De aceea a fost necesar să se caute benzi de absorbție analitice caracteristice fiecărui component în parte, în așa fel încît influențele reciproce între componenții amestecului să fie minime, la fel și influența solventului utilizat — benzenul.

În figurile 1—4 sînt redate spectrogramele de absorbție ale celor patru componenți din amestec, alegîndu-se următoarele benzi de absorbție analitice: 895 cm^{-1} pentru AM, 943 cm^{-1} pentru HET, 1140 cm^{-1} pentru HCCP și 1450 cm^{-1} pentru MCB.

Fiecare din componenții amestecului are un coeficient de absorbanță bine determinat în banda sa de absorbție analitică, dar în același timp prezintă o absorbanță și în benzile de absorbție analitice ale celorlalți trei componenți simultan prezenți în soluția benzenică.

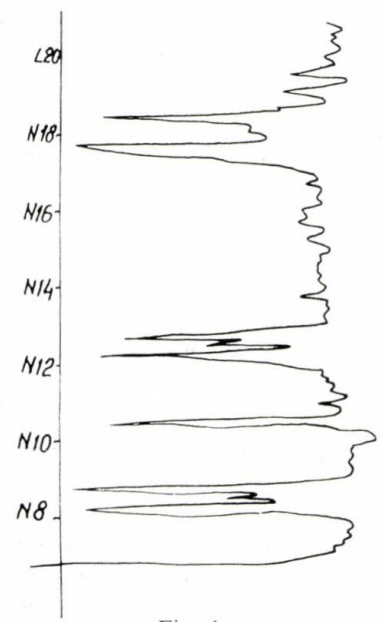
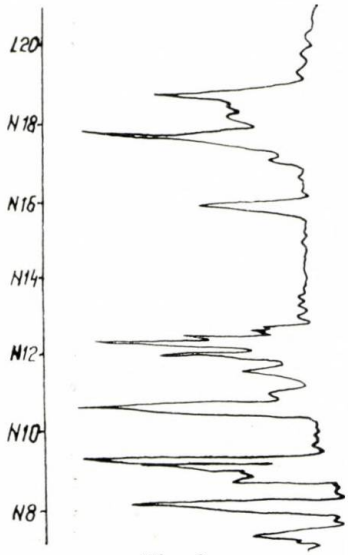


Fig. 1



Eig. 2

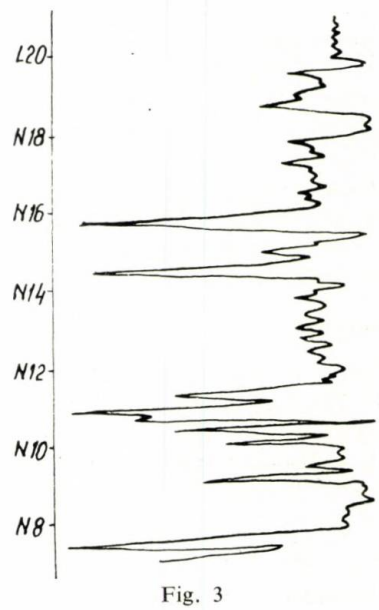


Fig. 3

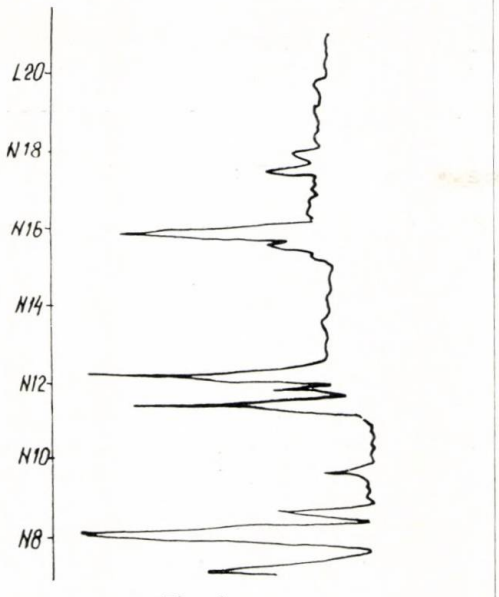


Fig. 4

Este deja cunoscut faptul că pentru o absorbanță la o frecvență dată ν se poate scrie relația:

$$A_\nu = \varepsilon_1^\nu \; c_1 \; d + \varepsilon_2^\nu \; c_2 \; d + \ldots \varepsilon_i^\nu \; c_i \; d \qquad (1)$$

unde ε_i^ν reprezintă coeficientul de absorbanță a componentului i în banda sa analitică la frecvența ν și d reprezintă grosimea stratului considerat.

Pentru un amestec de patru componenți, măsurînd absorbanța în benzile de absorbție analitice considerate, se stabilește un sistem de ecuații:

$$\begin{aligned} A_1 &= \varepsilon_1^1 \; c_1 \; d + \varepsilon_2^1 \; c_2 \; d + \ldots \varepsilon_4^1 \; c_4 \; d \\ A_2 &= \varepsilon_2^1 \; c_1 \; d + \varepsilon_2^2 \; c_2 \; d + \ldots \varepsilon_4^2 \; c_4 \; d \\ &\vdots \qquad\quad \vdots \qquad\quad \vdots \qquad\quad \vdots \end{aligned} \qquad (2)$$

Rezolvînd acest sistem de ecuații în raport cu concentrațiile celor patru componenți C_1, C_2, C_3 și C_4 din amestec, se poate stabili concentrația fiecărui component în parte.

Determinarea experimentală a coeficienților de absorbanță E_i^ν se face prin măsurători spectrofotometrice asupra unor soluții cu componentul pur de concentrație cunoscută, operație prin care se trasează de fapt curba de calibrare.

Partea experimentală

Aparatura

— spectrofotometru de absorbție în infraroșu UR-10 C. Zeiss Jena cu dublu fascicol și domeniu de înregistrare de la 400 cm^{-1} pînă la 5000 cm^{-1}.
— cuve fixe cu ferestre de clorură de sodiu, grosime de strat = 0,0168 cm

Condiții de înregistrare

— domeniu înregistrat: 850 cm^{-1} — 1470 cm^{-1}
— deschiderea de fantă : 4
— viteză de înregistrare: 32 cm^{-1} / min
— timp de înregistrare : 32 s
— distanța de înregistrare : 32 mm/100 cm^{-1}
— amplificare : 6
— lățime de bandă : 2
— cu întîrzietor
— compensare: cuvă cu benzen

Trasarea curbelor de calibrare

Pentru trasarea curbelor de calibrare s-au folosit substanțe cu o puritate de minimum 99,5%, (AM, HET, HCCP și MCB).

S-au preparat soluții în benzen din fiecare component, fotometrîndu-se în condițiile de lucru mai sus arătate, cel puțin 10—15 concentrații de fiecare component în parte, apoi în amestec. Folosind metoda liniei de bază s-au măsurat absorbanțele la 895 cm^{-1}, 943 cm^{-1}, 1140 cm^{-1} și 1450 cm^{-1}; din datele experimentale obținute s-au calculat coeficienții de absorbanță medii pentru fiecare soluție de component în parte după schema de mai jos:

ε_{AM}^{895}	ε_{HET}^{895}	ε_{HCCP}^{895}	ε_{HCB}^{895}
ε_{AM}^{943}	ε_{HET}^{943}	ε_{HCCP}^{943}	ε_{HCB}^{943}
ε_{AM}^{1140}	ε_{HET}^{1140}	$\varepsilon_{HCCP}^{1140}$	ε_{HCB}^{1140}
ε_{AM}^{1450}	ε_{HET}^{1450}	$\varepsilon_{HCCP}^{1450}$	ε_{HCB}^{1450}

Valorile medii ale coeficienților de absorbție obținuți experimental sînt redate în tabelul 1.

Tabelul 1

COEFICIENȚII MEDII DE ABSORBANȚĂ OBȚINUȚI EXPERIMENTAL

Frecvența cm^{-1} / Componentul	895	943	1140	1450
AM	24,603	3,399	1,477	1,277
HET	1,712	5,774	1,262	1,490
HCCP	0,000	0,234	4,358	0,197
MCB	0,119	0,308	0,520	2,040

Prelucrarea probelor

Din proba de analizat, care conține cei patru componenți, se cîntărește o cantitate în benzen astfel încît să se obțină o soluție cu o concentrație de probă de 5—10 g% (în greutate).

După dizolvarea probei și omogenizarea soluției, proba se fotometrează în condițiile de lucru arătate, măsurînd absorbanța ei la cele patru benzi de absorbție. Din valorile obținute, folosind sistemul celor patru ecuații (2) se află concentrațiile fiecărui component în parte.

Tabelul 2

REZULTATELE EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA ANALIZA A 10 AMESTECURI SINTETICE

Nr. crt.	AM		HET		HCCP		MCB	
	cîntărit	găsit	cîntărit	găsit	cîntărit	găsit	cîntărit	găsit
1	0,243	0,253	2,186	2,225	2,521	2,443	3,125	2,991
2	0,276	0,284	3,423	3,300	1,610	1,660	8,703	8,475
3	0,297	0,305	2,565	2,500	2,037	2,112	5,972	6,217
4	0,372	0,360	1,465	1,440	1,650	1,607	2,353	2,305
5	0,536	0,547	1,648	1,596	6,809	6,511	6,044	6,147
6	0,555	0,528	2,132	2,074	2,350	2,270	4,607	4,442
7	0,586	0,612	1,994	2,055	2,399	2,444	3,979	4,158
8	0,700	0,729	1,506	1,580	4,956	4,741	1,949	2,007
9	1,083	1,103	1,118	1,160	2,869	2,947	3,915	4,095
10	1,349	1,326	2,005	1,963	3,284	3,418	5,672	5,836
	Eroarea rel.%		Eroarea rel.%		Eroarea rel.%		Eroarea rel.%	
1	+4,11		+1,78		—3,09		—4,29	
2	+2,90		—3,59		+3,10		—2,62	
3	+2,69		—2,53		+3,68		+4,10	
4	—3,22		—1,71		—2,60		—2,04	
5	+2,10		—3,15		—4,38		+1,70	
6	—4,86		—2,72		—3,40		—3,58	
7	+4,47		+3,06		+1,90		+4,50	
8	—3,28		+4,91		—4,34		+3,00	
9	—1,85		+3,76		+2,51		+4,60	
10	—1,70		—1,99		+4,08		+2,89	

Rezultate

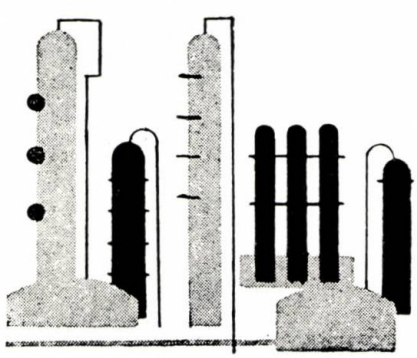
Pentru verificarea metodei elaborate, s-au preparat o serie de 10 amestecuri sintetice cu cei patru componenți și s-au analizat în condițiile de lucru arătate. Rezultatele experimentale sînt redate în tabelul 2. Din datele experimentale redate în acest tabel se poate observa imediat că eroarea relativă procentuală nu depășește ± 5% pentru fiecare component, ceea ce situează metoda elaborată în limitele erorilor experimentale admise în tehnica spectrofotometriei de absorbție în I.R.

Concluzii

Se poate afirma că s-a elaborat o metodă de dozare a AM, HET, HCCP și MCB în amestec, folosind benzi de absorbție analitice în domeniul I.R., stabilite experimental și care au permis dozarea componenților cu o eroare relativă procentuală sub ± 5%. Metoda este extrem de simplă, odată efectuată operația de calibrare și stabiliți coeficienții de absorbanță, determinările sînt extrem de rapide. Dacă se dispune de o mașină de calcul electronică, o probă poate fi analizată în cel mult 45—50 min.

Bibliografie

1. Avram, M. și Mateescu, Gh. D., Spectroscopia în infraroșu — aplicații în chimia organică, Ed. Tehnică 1966.
2. Bellamy, L. J., The I.R. Spectra of Complex Molecules — London Methuen et Co Ltd., 1958.



ANA ȘERBĂNESCU

Studiul spectrofotometric al compusului format între Tl(III) și Albastru de Brilliantcrezil

D.C. 543.42.062: 668.8

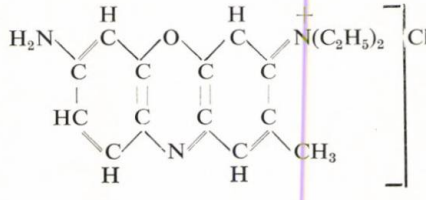
There have been studied, by extractive-spectrophotometric method, the optimum conditions for the formation in bromhydric acid medium, of the complex between Tl(III) and Brilliantcrezil Blue, basic colouring matter of oxazinic type. The Brilliantcrezil Blue tetrabromthalate, of blue colour, one extract with maximum efficiency in benzen, $\varepsilon = 8{,}45 \cdot 10^4$, and $\lambda max = 640$ nm. The thallium reaction with Brilliantcrezil Blue show a high sensitivity for 0,2 to 2,3 μg Tl/ml; the absorbance vary proportionaly and reproducibly to the thallium concentration. The molar composition is 1/1, and $Ki \simeq 5 \cdot 10^{-5}$.

Taliul formează tipuri de combinații complexe după natura liganzilor, după atomul donor de electroni azot, oxigen, sulf și alți atomi. O condiție principală în obținerea de complecși ai Tl (III) este ca liganzii să fie baze slabe.

În general complecșii de taliu se formează între anionii $[TlX_4]^-$ și $[TlX_5]^{2-}$, în care X este, de obicei, un ion halogen, cu diferiți coloranți (baze organice); sînt complecși de asociere de forma R_{org}. $TlBr_4$, care se extrag în solvenți organici. Extracția este mult influențată de aciditatea soluției. Complecșii de cuplare, formați între Tl (III), HBr și coloranții organici bazici, se extrag diferențiat în solvenți. De exemplu benzenul este bun extractant în cazul folosirii coloranților trifenilmetanici. Pentru complecșii formați cu coloranți diazinici, oxazinici sau thiazinici sînt indicate cetonele. Pentru studii spectrofotometrice a fost necesară folosirea unor amestecuri de solvenți din benzen și cetone. Cercetările spectrofotometrice asupra sistemelor de reacție Tl (III) -HBr-colorant organic bazic-solvent organic s-au efectuat pentru elaborarea unor metode optice de analiză a taliului și sînt publicate în diferite articole de specialitate [1—9].

De asemenea, taliul formează complecși interni cu unii reactivi organici ce posedă funcțiuni analitice care permit obținerea de legături covalente normale și covalent- coordinative, cum ar fi coloranții solocromici, ca reactivi de culoare [10].

În lucrarea prezentă, ca urmare a unor cercetări întreprinse asupra reacțiilor de culoare ale acidocomplecșilor $HTlBr_4$ și $HInBr_4$ cu baze organice de moleculă mare [11—16], autoarea își propune un studiu spectrofotometric asupra complexului de taliu cu Albastru de Brilliantcrezil, colorant bazic de tip oxazinic, cu formula următoare:



Colorantul propus interacționează cu anionul complex $[TlBr_4]^-$ formînd compusul tetrabromtalatul de Albastru de Brilliantcrezil, compus de culoare albastră, care se stabilizează prin extracție în diferiți solvenți organici, sau în amestecuri de solvenți organici.

Partea experimentală

Soluția de taliu de 50 μg/ml s-a pregătit prin dizolvarea în apă a $Tl(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ p.a., iar alte soluții s-au obținut prin diluarea corespunzătoare a soluției inițiale; soluția reactivului Albastru de Brilliantcrezil, produs p.a. al firmei Dr. G. Grübler-Leipzig, a fost preparată 0,4% în apă; *p*H-ul mediului de reacție s-a realizat cu ajutorul HBr 40%.

Ca solvent de bază pentru extracție s-a experimentat cu benzen, apoi cu toluen și cu amestec în diferite proporții de benzen cu eter și benzen cu metiletilcetonă. Miscibilitatea cetonei cu apa a fost diminuată apreciabil, cetona fiind luată în proporție foarte mică, de exemplu benzen + metiletilcetonă în raportul 6/1 și 7/1 (în volume), iar prin utilizarea unor aciditați mari ale mediului apos extractibilitatea colorantului a fost retrogradată și a complexului taliu-colorant a fost ridicată. Volumul fazelor (apoasă și organică) s-a păstrat constant 10/10 ml.

Ca aparatură pentru măsurătorile de absorbție optică s-a folosit spectrofotometrul C. Zeiss — Jena V S U — 2P și cuve cu grosime de strat de 1 cm.

Studiul spectrofotometric al parametrilor reacției

În vederea cunoașterii condițiilor optime ale comportării analitice ale bromtalatului de Albastru de Brilliantcrezil, după o serie de observații calitative asupra reacției de culoare, s-a urmărit apoi un studiu spectrofotometric sistematic.

În studiul efectuat s-au determinat: spectrele de absorbție ale colorantului în fază apoasă și organică și a complexului în fază organică; solventul care extrage cel mai bine combinația complexă și foarte puțin sau chiar deloc colorantul; influența concentrației acidului bromhidric (este cel mai indicat din punct de vedere experimental pentru taliu) și a Albastrului de Brilliantcrezil asupra extracției; stabilitatea complexului; raportul de combinare între anionul complex $TlBr_4^-$ și cationul colorantului; constanta de instabilitate; dependența absorbanței de concentrația taliului și interferența ionilor străini.

Caracterizarea spectrală s-a făcut prin determinarea spectrelor de absorbție electronică, între 440 și 730 nm, ale ligandului în apă și în solvenți organici și ale complexului bromtalat de Albastru Brilliantcrezil în diferiții solvenți organici cercetați (fig. 1—4). Spectrul ligandului, pentru soluția sa în apă $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ g/ml (probă de referință apa) prezintă un singur maxim de absorbție la $\lambda = 630$ nm (fig. 3, curba spectrală C_4). Spectrul ligandului în solvenții benzen (fig. 1), toluen (fig. 2) și în benzen + eteretilic (B-Ee) (fig. 4) prezintă de asemenea cîte un maximum de absorbție important; la $\lambda = 520$ nm pentru soluțiile sale în benzen (fig. 1, C_3) și pentru soluțiile sale în benzen + eteretilic (fig. 4, C_3); iar pentru soluțiile sale în toluen are maximum de absobție la $\lambda = 530$ nm (fig. 2, C_2); probele de referință sînt solvenții respectivi. La 600 nm se află situat un maximum neînsemnat pentru cei trei solvenți menționați. Excepție

face spectrul ligandului în amestecul de solvenți benzen + metiletilcetona (*B*-mec), probă de referință (*B*-mec), care prezintă două maxime de absorbție importante, la $\lambda = 540$ nm și la $\lambda = 600$ nm (fig. 3, C_3). Spectrul compusului bromtalat de Albastru Brilliantcrezil, în solvenții benzen, toluen și benzen + eteretilic (probă de referință solventul respectiv), prezintă cîte două maxime de absorbție la lungimile de undă 530 nm și 640 nm (fig. 1, 2, 4 curbele spectrale C_1); excepție face spectrul compusului în amestecul benzen + metiletilcetonă (*B*-mec) (fig. 3, curba C_1), care prezintă un singur maxim de absorbție la $\lambda = 630$ nm (probă de referință solventul. Spectrul compusului în diferiții solvenți studiați, cînd proba de referință este martorul, prezintă în toate cazurile un singur maxim de absorbție la $\lambda = 640$ nm (fig. 1—4, curbele spectrale C_2). Această valoare a fost aleasă ca optimă și s-a menținut pe tot parcursul studiului. În toate cazurile de solvenți studiați se observă o deplasare batocromă a maximului spectrului de absorbție electronică a complexului R_{org}. $TlBr_4$ față de al spectrului colorantului, ceea ce poate fi atribuit formării complexului cu transfer de sarcină de tipul $\sigma \rightarrow \pi$. Din studierea spectrelor de absorbție electronică rezultă de asemenea că structura moleculei colorantului în compusul format nu suferă schimbări apreciabile.

Tabelul 1

ALEGEREA SOLVENTULUI

Nr. crt	Solvenți	$A^{1\ cm}_{640}$
1	Benzen	0,395
2	Toluen	0,310
3	Benzen + metiletilcetonă 4/1	0,480
4	Benzen + metiletilcetonă 6/1	0,570
5	Benzen + metiletilcetonă 7/1	0,500
6	Benzen + eteretilic 1/1	0,400

Alegerea solventului care extrage cel mai bine. În pîlnii de separare de 50 ml se introduc soluțiile de Tl (III) de titru cunoscut; se adaugă 4 ml HBr 40% pentru realizarea aciditații optime necesare, 2 ml colorant 0,4% — cantitatea corespunzătoare concentrației optime (s-au stabilit ulterior, a se vedea mai departe) și apă pînă la volumul de 10 ml, apoi se amestecă bine. Probele astfel pregătite se extrag prin agitare timp de 2 min cu cîte 10 ml din solventul cercetat. După separarea fazelor, extractele organice se culeg aparte și se fotometrează la 640 nm (fig. 5). Din această figură se observă că în benzen și în amestecul de benzen + eter (1/1 în volume) absorbanța produsului este aproximativ aceeași; pentru diferitele amestecuri de benzen + metiletilcetonă (4/1, 6/1, 7/1 în volume) se constată o absorbanță crescută și în special pentru amestecul 6/1. Aceleași observații rezultă și din tabelul 1; cea mai mică absorbanță se obține în toluen.

Cercetînd însă spectrele de absorbție (fig. 1—4), se constată din spectrele ligandului (curbele C_3) că la maximul de absorbție al compusului $\lambda = 640$ nm, ligandul absoarbe cel mai puțin cînd se folosește ca solvent benzenul (fig. 1,

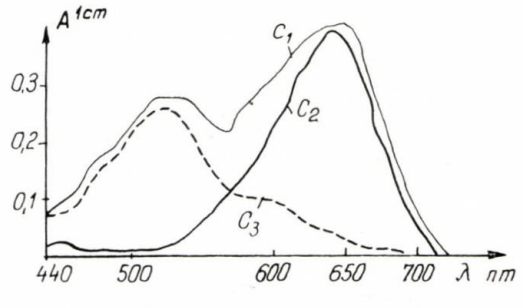


Fig. 1. Spectre de absorbție electronică:

C_1 — complex Tl 10 μg/10 ml benzen, față de benzen; C_2 — complex Tl 10 μg/10 ml benzen, față de martor; C_3 — reactivul (martorul), față de benzen.

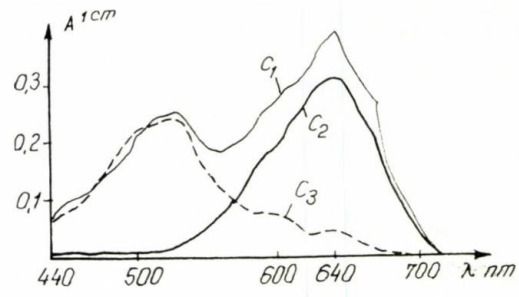


Fig. 2. Spectre de absorbție electronică:

C_1 — complex Tl 10 μg/10 ml toluen față de toluen; C_2 — complex Tl 10 μg/10 ml toluen, față de martor; C_3 — reactivul (martorul), față de toluen.

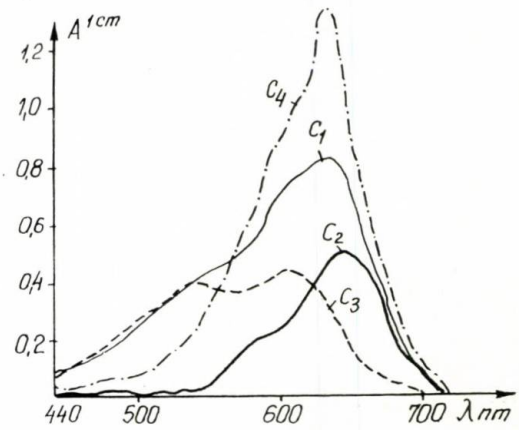


Fig. 3. Spectre de absorbție electronică:

C_1 — complex Tl 10 μg/10 ml B-mec. (7+1), față de B-mec; C_2 — complex Tl 10 μg/10 ml B-mec, față de martor; C_3 — reactivul (martorul), față de B-mec; C_3 — reactivul $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ g/ml apă, față de apă.

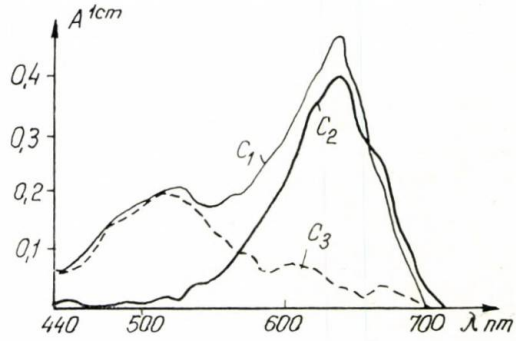


Fig. 4. Spectre de absorbție electronică:

C_1 — complex Tl 10 μg/10 ml B-Ee (1+1), față de B-Ee; C_2 — complex Tl 10 μg/10 ml B-Ee, față de martor; C_3 — reactivul (martorul) față de B-Ee.

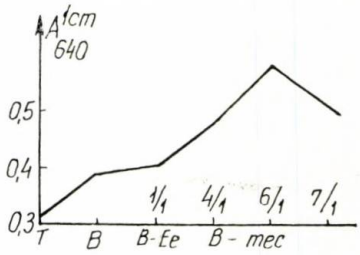


Fig. 5. Influența naturii solventului.

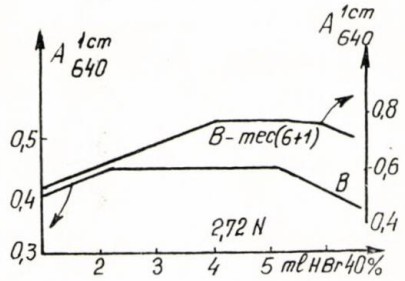


Fig. 6. Influența acidității.

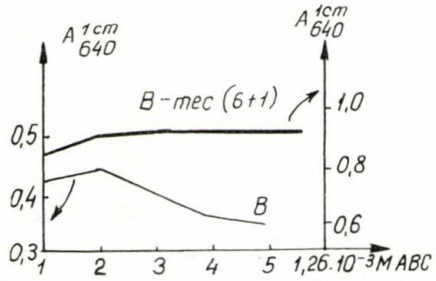


Fig. 7. Influența concentrației colorantului.

C_3); o diferență foarte mică de absorbție optică se observă la 640 nm și din curbele spectrale C_1 și C_2 ale compusului, determinate avînd drept probă de referință solventul C_1 și martorul C_2; rezultă că ligandul (colorantul) se extrage extrem de puțin în benzen. Ligandul se extrage de asemenea foarte puțin în amestecul benzen + eteretilic (1/1) (fig. 4), însă extracția compusului de reacție devine practic totală numai după un număr mare de operații repetate (10—11 ori), ceea ce îngreunează determinările. În cazul amestecurilor de benzen + metiletilcetonă (fig. 3), absorbanța este mai mare, însă la 640 nm (maximul de absorbție al compusului) ligandul absoarbe mult, după cum se vede din figură C_3, extrăgîndu-se destul de mult în aceste amestecuri de solvenți. Cel mai eficace extractant poate fi considerat deci benzenul, care extrage extrem de puțin colorantul, încît în determinări se poate lua drept probă de referință benzenul (solventul pur). În determinările care urmează s-a folosit drept solvent de extracție atît benzenul, cît și amestecul benzen + metiletilcetonă (6/1).

Influența pH-ului soluției apoase asupra formării și extracției combinației complexe este redată în figura 6. Pentru studierea spectrofotometrică a acidității sistemului de reacție Tl (III) — colorant organic bazic — solvent organic s-a folosit modul de lucru arătat mai sus, menținînd toți parametrii constanți și variindu-se numai aciditatea soluției cu HBr 40% de la 0,68N la 4,22 N în volumul final, care se păstrează la 10 ml. Cercetînd, în figura 6, variația absorbanței cu aciditatea soluției, se observă că formarea și extracția complexului este optimă pe domeniul de la 1,36 la 3,40 N HBr pentru cazul cînd se folosește ca solvent de extracție benzenul și pe domeniul de la 2,72 la 4,08 N HBr pentru folosirea amestecului de benzen și metiletilcetonă (6/l) ca solvent de extracție. În domeniile de aciditate menționate, suficient de largi (condiție esențială în chimia analitică), cationul organic $[R^+]$ este prezent în cantitate apreciabilă pentru formarea complexului de cuplare $RTlBr_4$. Astfel pe parcursul întregului studiu s-au folosit, în probe, 4 ml HBr de 40%.

Influența concentrației colorantului Albastru de Brilliantcrezil. Lucrîndu-se ca în cazurile precedente, s-a variat numai concentrația reactivului. S-au folosit cantități crescînde de la 1 la 5,5 ml soluție apoasă 0,4% de colorant. Absorbanța probelor (fig. 7) măsurată la 640 nm (față de solventul pur în cazul extractantului benzen și față de martor în cazul amestecului benzen + metiletilcetonă 6/l, ca probe de referință), prezintă o creștere mare pentru 2 ml soluție $1{,}26 \cdot 10^{-3}$M Albastru de Brilliantcrezil (pentru ambele cazuri). Apoi, pentru cantități mai mari de colorant, absorbanța rămîne constantă în cazul amestecului B-mec (6/l) și scade în cazul benzenului (*B*). În general, în toate experimentările următoare s-au folosit 2 ml Albastru de Brilliantcrezil 0,4%.

Raportul de combinare. Pentru precizarea compoziției complexului s-a cercetat raportul dintre anionul complex $TlBr_4^-$ și cationul colorantului Albastru de Brilliantcrezil pe cale spectrofotometrică, aplicîndu-se metoda variațiilor continui. În figura 8 s-au reprezentat grafic rezultatele obținute aplicînd metoda la trei serii de soluții izomolare: 1.10^{-4}M; $1{,}5 \cdot 10^{-4}$M (Solvent benzenul) și 1.10^{-4}M (solvent benzen + metiletilcetonă) (6+1). Maximele absorbanțelor indică un raport de combinare Tl (III)/reactiv = 1/1. Acest raport dovedește că un singur anion complex $TlBr^-_4$ reacționează cu un singur cation al colorantului, ceea ce înseamnă că o singură grupare amino funcționează cationic.

Constanta de instabilitate a complexului format s-a aproximat folosind calea spectrofotometrică de investigație, metoda seriilor de soluții neizomolare, aplicată la sisteme bifazice [17]. S-a experimentat cu patru serii de soluții neizomolare (fig. 9). Perechile de soluții sînt: C_1 — 5.10^{-5}M Tl (III) și 2.10^{-4}M colorant; C_2 — 1.10^{-4}M Tl (III) și 2.10^{-4}M colorant utilizîndu-se ca solvent de extracție benzenul; la celelalte două perechi de soluții neizomolare, curbele C_3 și C_4 cu aceleași concentrații ca mai sus, s-a folosit ca solvent de extracție amestecul de benzen + metiletilcetonă (6/l). Rezultatele s-au trecut în graficele din figura 9. Întrucît raportul molar m/n al reacției pentru complexul bromtalat de Albastru Brilliantcrezil, studiat mai sus, este 1/1, datele experimentale din figura 9 s-au substituit în relația simplificată a constantei de instabilitate K_i [17] și s-au trecut în tabelul 2.

În tabelul 2 sînt prezentate opt valori ale constantei de instabilitate K_i, patru dintre ele sînt calculate din rezultatele experimentale menționate, iar alte patru valori sînt calculate pe baza gradului de disociere. Relațiile folosite [18, 19], pentru raportul stoichiometric m/n = 1/l sînt:

$$K_{inst} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \quad ; \quad \alpha = \frac{A_m - A_s}{A_m}$$

De asemenea, în cazul acestei ultime metode, două din valorile K_i s-au obținut prin experimentări pe soluții folosind

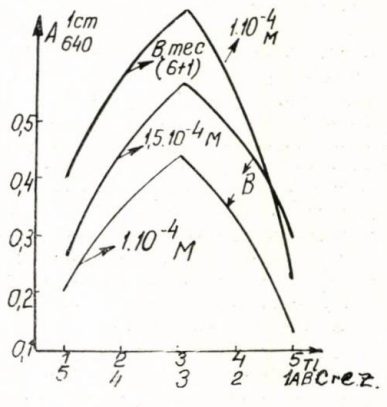


Fig. 8. Raportul de combinare (soluții izomolare).

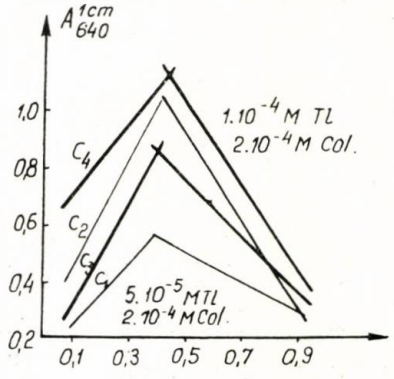


Fig. 9. Soluții neizomolare (K_i);
C_1, C_2 — solvent benzen (B); C_3, C_4 — solvent B-mec (6+1).

Tabelul 2

CONSTANTA DE INSTABILITATE

Nr. crt.	Concentrația molară		$p = \frac{G' \text{ (col)}}{G \text{ (Tl)}}$	x_{max}	α	K_i
	G Tl(III)	G'ABC				
	Solvent benzenul:					
1	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	4	0,39	—	$6,8 \cdot 10^{-5}$
2	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	2	0,42	—	$4,2 \cdot 10^{-5}$
3	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	As = 0,88 (col. stoichiom);	Am = 0,624 (col. în exces)	0,86	$5,28 \cdot 10^{-5}$
4	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	As = 0,183 (col. stoichiom.);	Am = 0,985 (col. în exces)	0,81	$5,18 \cdot 10^{-5}$
	Solvent benzen-metiletilcetonă (6+1)					
1	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	4	0,38	—	$5,6 \cdot 10^{-4}$
2	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	2	0,43	—	$6 \cdot 10^{-5}$
3	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	As = 0,140 (col. stoichiom);	Am = 0,711 (col. în exces)	0,80	$3,2 \cdot 10^{-5}$
4	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	As = 0,260 (col. stoichiom.);	Am = 1,100 (col. în exces)	0,76	$3,6 \cdot 10^{-5}$

drept extractant benzenul, iar alte două folosind amestecul de benzen + metiletilcetonă (6/1).

Cele opt valori ale constantei de instabilitate K_i, obținute prin metode diferite concordă între ele (tabela 2) și dovedesc stabilitatea complexului studiat.

Determinarea spectrofotometrică a Tl (III) cu Albastru de Brilliantcrezil

Dependența absorbanței de concentrația Tl (III). Rezultatele studiului întreprins, condițiile optime de lucru realizate și stabilitatea combinației complexe dintre $TlBr_4^-$ și colorantul bazic oxazinic Albastru de Brilliantcrezil duc la concluzia că pot permite aplicarea sistemului de reacție Tl (III) — HBr — colorant organic bazic — solvent organic la determinarea cantitativă a taliului spectrofotometric cu Albastru de Brilliantcrezil. În acest sens se studiază în continuare valabilitatea legii Lambert-Beer, stabilitatea în timp a culorii extrasului organic, a complexului și interferența ionilor străini însoțitori.

În condițiile optime studiate, s-au construit mai multe drepte de proporționalitate, urmărind variația absorbanței în funcție de concentrația de Tl (III) în soluție (fig. 10). S-au cercetat probe cu conținut de taliu de la 2 la 23 μg Tl (III) în 10 ml extras benzenic, după cum rezultă din tabelul 3 și din figura 10 (dreapta de calibrare C_1). Absorbanțele s-au măsurat față de martor; ele cresc cu concentrația de taliu

Tabela 3

CURBA DE CALIBRARE

Nr. crt.	Probă, μg	$A_{640}^{1 \text{ cm}}$
1	2	0,040
2	5	0,210
3	8	0,310
4	10	0,420
5	12	0,520
6	15	0,635
7	18	0,818
8	20	0,965
9	23	1,070

și sînt reproductibile conform legii Lambert-Beer, pentru limitele menționate. Reacția dovedește o mare sensibilitate pentru 0,2 la 2,3 μg Tl/ml, în condițiile optime stabilite (640 nm, 4 ml HBr de 40% și 2 ml colorant de 0,4%, figura 10, dreapta C_1 și tabelul 3). Această sensibilitate ridicată a reacției cu colorantul Albastru de Brilliantcrezil rezultă și din valoarea mare a coeficientului molar de absorbție optică a complexului bromtalat de Albastru Brilliantcrezil. Valoarea medie este: $\varepsilon = 84.500$.

În figura 10 s-a reprezentat de asemenea variația absorbanței cu concentrația de taliu a extractelor organice în benzen, lucrîndu-se cu 3 ml colorant 0,4%, în loc de 2 ml, dreptele de calibrare C_2 — cea superioară s-a obținut folosind ca probă de referință benzenul pur, iar pentru cea inferioară s-a folosit martorul; coeficientul molar de absorbție (probă de referință martorul) este $\varepsilon = 64000$. Rezultă că reacția, folosind drept extractant benzenul, este sensibilă, pretinzînd o exactă menținere a concentrației de colorant la $2.1,26.10^{-3}$M Albastru de Brilliantcrezil (fig. 7, curba B).

Tot în figura 10, dreapta de calibrare C_3, s-a reprezentat variația absorbanței în funcție de concentrația de taliu a extractelor organice în amestecul de benzen + metiletilcetonă

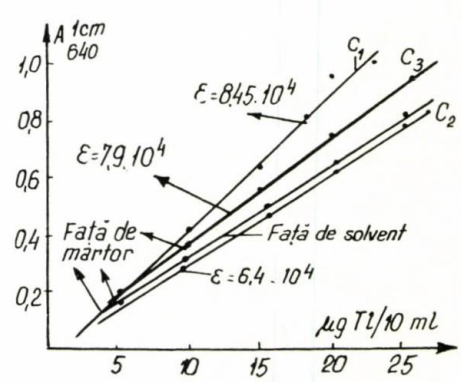


Fig. 10. Graficul de etalonare:
C_1 — 4 ml HBr 40% + 2 ml Col. 0,4%; C_2 — 4ml HBr 40% + 3 ml Col. 0,4%; C_3 — 4ml HBr 40% + 2 sau 3 ml Col 0,4%.

(6/l) — probă de referinţă martorul. S-au folosit 2 şi 3 ml colorant de 0,4%, iar rezultatele s-au reprodus; rezultă că în cazul amestecului B — mec (6/l) se pot folosi cantităţi de colorant variabile, cu rezultate reproductibile, pe un domeniu larg de concentraţii (fig. 7), ceea ce este foarte important. Coeficientul molar de absorbţie folosind amestecul extractant menţionat este: $\varepsilon = 79\,000$.

Intensitatea culorii complexului atinge imediat valoarea maximă şi este stabilă 18 ore, după cum rezultă din tabelul 4, în care timp nu se produc reacţii secundare.

Tabelul 4

STABILITATEA ÎN TIMP A COMPLEXULUI

Nr. crt.	Solventul	$A^{1\text{ cm}}_{640}$	$A^{1\text{ cm}}_{640}$ după 18 ore	$A^{1\text{ cm}}_{640}$ după 20 ore
1	Benzen	0,420	0,418	0,387
2	Toluen	0,395	0,392	0,354
3	Benzen + metiletilcetonă (6/l)	0,515	0,514	0,458
4	Benzen + eteretilic (1/l)	0,440	0,436	0,420

Influenţa ionilor străini. S-a studiat modul în care un număr de 8 elemente, cu unele proprietăţi asemănătoare, interferă în reacţia de determinare a taliului cu reactivul propus. În probe cu conţinut de 10 μg taliu şi folosind condiţiile optime realizate, s-au adăugat cantităţi crescînde din ionii fiecăruia din următoarele metale: Fe, Sb, In, V, Ge, Ga, Bi şi Al. S-au măsurat continuu absorbanţele pînă s-a produs modificarea absorbanţei probei de 10 μg taliu. În urma calculelor efectuate s-a ajuns la concluzia că dozarea se poate face în general pînă la rapoartele: Fe/Tl = 1; Sb/Tl = 5; In/Tl = 8; V/Tl = 10; Ge/Tl = 15; Ga/Tl = 30; Bi/Tl = 100; şi Al/Tl = 1/1000.

Aşadar, întrucît colorantul Albastru de Brilliantcrezil dă cu taliul un complex stabil, o reacţie sensibilă, reproductibilă şi exactă, care corespunde exigenţei metodei spectrofotometrice de analiză, iar prin extracţie selectivă, datorită condiţiilor deosebite create, se poate separa de alte metale, sau poate permite determinarea în prezenţa altor ioni pînă la rapoartele stabilite, se trage concluzia că sistemul de reacţie studiat poate fi recomandat în scopuri analitice.

Bibliografie

1. Kovarik, M. şi Moucka, M., Anal. Chimica Acta, **16**, 1957, p. 249.
2. Yuen, S. H., Analyst, **83**, 1958, p. 350.
3. Campbell, E., Milligan, M. şi Lindsey, A., Am. Ind. Hyg. Assoc., **20**, 1959, p. 23, Chemical Abstracts **54**, col. 10669 b. 1960.
4. Kuznețov, V. şi Bolsakova, L., J. Anal. Khim. **15**, nr. 5, 1960, p. 523.
5. Golovina, A. şi Tiptsora, V., J. Anal. Khim. **4**, 1962, p. 524.
6. Savicev, I. şi Isknekova, E., Zavod. Lab. **28**, 1962, p. 412.
7. Lomonosov, S. şi Rybakova, Ju., J. Anal. Khim. **9**, 1964, p. 1 062.
8. Kothny, L., Analyst Land. **94**, 1969, p. 198.
9. Sandell, E. B., Third Edition, Interscience Publishers, Inc. 1959.
10. Ioshi, A. şi Munshi, K., J. India Chem. **171**, 1959, p. 349.
11. Serbănescu, A., Rev. Chim., **2**, nr. 1, 1972, p. 34.
12. Şerbănescu, A., Conf. Naţ. Chim. Braşov—Romania vol. III, 97, sept. 1971.
13. Şerbănescu, A., Rev. Chim. — Chim. Anal. nr. 1, 1973, p. 84.
14. Şerbănescu, A., Rev. Chim., **24**, nr. 6, 1973, p. 475.
15. Şerbănescu, A., Rev. Chim., **24**, nr. 9, 1973, p. 736.
16. Şerbănescu, A., Costinescu, P. şi Constantinescu, C., Symposium VI International de Microchimie, Graz-Austria, sept. 1970.
17. Irving, H. şi Pierce, T. B., J. Chem. Soc. 1959, p. 2 565.
18. Harvey, A. E. şi Manning, KD. L., J. Am. Chem. Soc., **72**, 1950, p. 4 488.
19. Majundar, A. K. şi Savariar, C. P., Analyt. Chim. Acta, **21**, 1959, p. 47.

* * *

brevete

PROCEDEU DE RECUPERARE A CLORULUI, A AMONIACULUI ŞI A CLORURII DE SODIU DIN LEŞIA DE FILTRU DE LA FABRICAREA SODEI AMONIACALE, CU OBŢINEREA CONCOMITENTĂ A OXIDULUI DE MAGNEZIU

BREVET Nr. 54833

Invenţia se referă la un procedeu de recuperare a clorului, a amoniacului şi a clorurii de sodiu din leşia de filtru de la fabricarea sodei amoniacale, cu obţinerea concomitentă a oxidului de magneziu, prin tratarea acestei leşii, la faza de distilare, cu suspensie dolomitică.

Procedeul utilizează la tratarea clorurii de amoniu o suspensie dolomitică obţinută prin stingerea dolomitei, calcinată la 1100°C, cu soluţie de Cl_2Mg — ClNa recirculată din proces. Amestecul de reacţie rezultat după eliminarea calciului sub formă de $CaCO_3$ se recirculă în parte pentru stingerea dolomitei, iar restul se evaporă în două trepte, pentru a cristaliza clorura de sodiu. Din soluţia rămasă, saturată în $MgCl_2$, se precipită, cu ajutorul clorurii de amoniu recirculată, carnalitul de amoniu, care mai departe se deshidratează la temperatura de 180—250°C şi se tratează termic în două trepte. În prima treaptă, la 350—400°C, se pune în libertate NH_4 Cl, care se recirculă la precipitarea carnalitului, iar în a doua treaptă, la 900°C, în prezenţă de clor şi oxigen, se descompune clorura de magneziu în oxid de magneziu.

Procedeul descris are următoarele avantaje:

— valorifică clorul, recuperează amoniacul şi clorura de sodiu din leşia de clorură de amoniu — clorură de sodiu, provenită din industria sodei amoniacale, şi obţine concomitent un oxid de magneziu tehnic, printr-un procedeu grefat pe procesul de obţinere a sodei amoniacale;

— elimină formarea soluţiei reziduale de clorură de calciu din procesul Solvay, care poluează apele rîurilor.

Dosar nr. 65.409
Data înregistrării: 24.12.1970
Data publicării: 30.03.1973

C.I.B. C 01 d, 7/18
C 01 f, 5/06
Cl: 12 1, 7/18
12 m, 5/06
C.Z.U.: 661.321.31
661.846.22

INVENTATORI:
Ing. Petre Potop
Ing. Ioan Peteu
Chim. Verona-Laura Creangă

TITULAR:
Institutul de cercetări chimice — Bucureşti

EUGENIA BALTĂ
PETRU BALTĂ
VALENTIN PLEȘU

Dozarea unor amine heterociclice aromatice prin metoda termometrică

D.C. 543.226:547.789.1

An original method for the analysis of 2-amino-6-metoxi-benzo-thiazol and 3-amino-1,2,4-triazol by using the thermometric technique is described. The method suggested is simple, the equipment required is easily accessible as it can be built with means available in the analytical chemistry laboratories and the reagents used are comparatively inexpensive. The results obtained show the reproductibility of the method and a small analytical error.

În industria chimică modernă, sînt frecvent utilizate o serie de amine heterociclice aromatice, pentru care însă pînă în prezent literatura de specialitate nu semnalează metode rapide și exacte de determinare; se menționează că cele aplicate astăzi nu corespund cerințelor industriei, aceste metode necesitînd aparatură complicată și un consum apreciabil de timp [1]. Dificultățile întîmpinate sînt legate în general de reactivitatea scăzută a compușilor organici, și în cazul de față de bazicitatea redusă a aminelor heterociclice aromatice. Astfel, una din posibilitățile de analiză, metoda diazotării, utilizată frecvent la dozarea grupei amino decurge în condiții de reacție foarte energice, utilizînd acid nitrozilsulfuric la —15°C, randamentul reacției fiind sub 70% [2].

Principiul metodei

În punerea la punct a metodei, principiul de la care s-a pornit se bazează pe posibilitatea dozării aminelor heterociclice aromatice cu acizi de tărie adecvată, într-un anumit mediu de reacție, cu formarea sărurilor respective.

Este cunoscut faptul că reacțiile de acest tip decurg cu efecte termice apreciabile, prin aceasta creîndu-se posibilitatea de a se doza aminele heterociclice aromatice; prin determinarea efectului termic al reacției se poate aplica astfel metoda termometrică [3—4].

În lucrările prezentate și publicate anterior au fost expuse principiul, aparatura de construcție proprie și avantajele acestei metode care se aplică în prezent în analize industriale [3, 4]. În consecință, prin punerea la punct a metodei de dozare a aminelor heterociclice aromatice, se demonstrează pe de o parte că există posibilități largi de extindere a metodei termometrice și în domeniul chimiei analitice organice, iar pe de altă parte se relevă principalele avantaje ale metodei: rapiditate, simplitate și precizie.

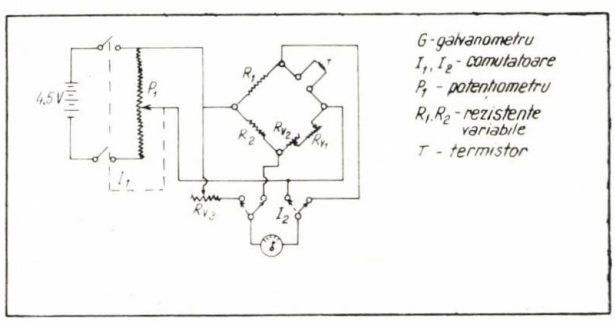
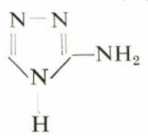


Fig. 1. Termometrul Terman 2. Schema de principiu.

Se menționează că pentru a mări sensibilitatea metodei a fost utilizată o instalație perfecționată atît în ceea ce privește sistemul de termostatare cît și schema electrică a termometrului cu termistor, folosind termometrul Terman 2 (fig. 1).

Din numărul mare de amine heterociclice aromatice studiul a fost axat pe cele mai importante utilizate în industria chimică românească; în prima etapă determinările au fost efectuate asupra 3-amino-1,2,4-triazolului (I) (ATA) și a 2-amino-6 metoxi-benzotiazolului (II) (AMBT).



(I)

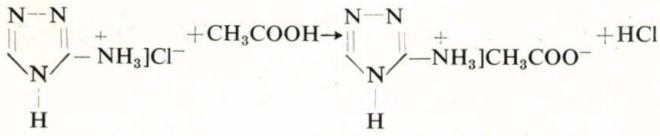
(II)

Se menționează că ATA se obține industrial numai sub formă de clorhidrat, în consecință este avantajos să fie dozat sub această formă.

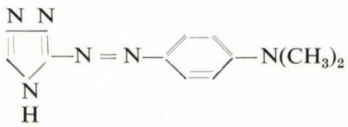
Prezentarea și interpretarea datelor experimentale. Studiul preliminar al metodei.

Principiul de dozare este același pentru ambele amine: sarea unei baze cu un acid de tărie apropiată nu hidrolizează. În detaliu metodele se deosebesc datorită prezenței sistemelor delocalizate de electroni cu extindere diferită care determină diferențe în mărimea constantelor de bazicitate (ATA este mai bazic decît AMBT), deoarece conjugarea $p - \pi$ este mai extinsă la AMBT decît la ATA.

În consecință pentru ATA s-a studiat dozarea prin măsurarea efectului termic al reacției de schimb anionic în mediu apos:

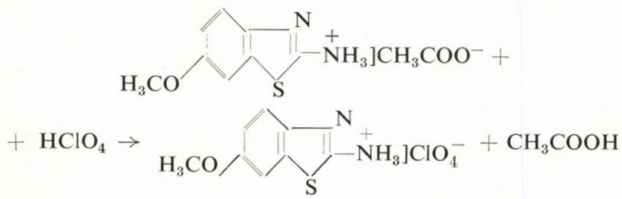


Se precizează că prin această metodă se obține sarea unui acid cu o bază de tărie comparabilă. Posibilitatea aplicării în analiza termometrică a acestui tip de reacție a fost demonstrată într-o lucrare prezentată și aflată în curs de publicare [4], referitoare la dozarea anionului BF_4^- prin reacția de schimb cu CH_3COO^- față de cationul (III) -2-amino-1,2,4-triazol cuplat cu dimetilanilină.



(III)

Pentru AMBT nu poate fi utilizată dozarea în mediu apos fără a fi transformat în prealabil în sare, din mai multe considerente, dintre care, cel mai important este insolubilitatea aminei. De aceea, prin analogie cu dozarea aminelor aromatice, s-a studiat reacția aminei (II) în mediu acetic cu $HClO_4$. În acest caz mediul de reacție ales are un rol deosebit în sensul că egalizează practic gradul de disociere al celor doi reactanți, și prin aceasta tăriile lor. În mediu acetic percloratul 2-amino-6-metoxibenzotiazolului este sarea unui acid cu o bază de tărie apropiată și în plus are solubilitate foarte mică, ceea ce mărește efectul termic global al reacției (prin adăugarea efectului termic al precipitării). În esență însă, reacția poate fi considerată ca o reacție de schimb a anionului CH_3COO^- cu ClO_4^- ce este favorizată de obținerea unei sări neacidolizabile și insolubile.



Dozarea 3-amino-1,2,4-triazolului

Pentru stabilirea modului de lucru optim s-a studiat influența diferiților factori asupra efectului termic al reacției, spre exemplu natura acidului, concentrația reactanților, condițiile de reacție, pentru micșorarea pînă la valoarea minimă al efectului termic al probei martor. În acest sens au fost stabilite următoarele:

a) concentrația optimă a aminei în probă este de ordinul 10%;

b) pentru micșorarea ponderii efectului termic al probei martor, reactantul adecvat este soluție apoasă de acid acetic 50%.

În urma determinărilor efectuate s-a stabilit dependența liniară dintre efectul termic al reacției și cantitatea de amină utilizată, confirmată de dreapta de etalonare, prezentată în figura 2.

Dozarea 2-amino-6-metoxi benzotiazolului

Pornind de la considerațiile teoretice anterioare s-au efectuat determinări experimentale, în scopul

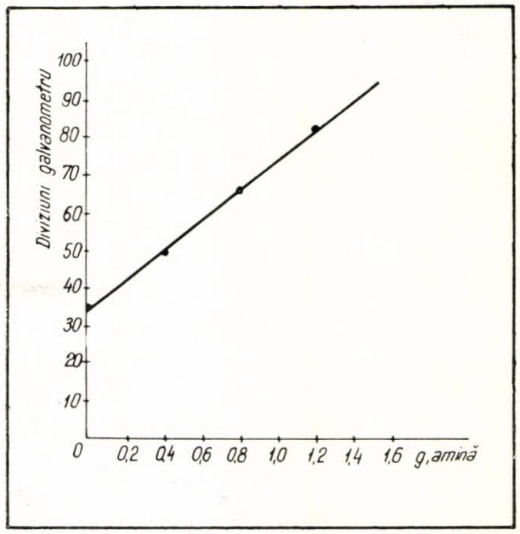


Fig. 2. Dreapta de etalonare a 3-amino-1,2,4-triazolului.

verificării ipotezelor emise și al stabilirii condițiilor optime de determinare a 2-amino-6-metoxibenzotiazolului. S-a studiat influența diferiților acizi (de exemplu: H_3PO_4, $HClO_4$, HCl) asupra efectului termic al reacției de schimb, stabilind că reactivul cel mai eficient este $HClO_4$, în sensul că sarea obținută este insolubilă. O atenție deosebită s-a acordat diminuării efectului termic al probei martor care atingea valori cu pînă la 250% mai mari decît efectul termic al reacției propriu-zise, ceea ce evident poate deveni o sursă de erori. Este interesant de menționat că la diluare în acid acetic sistemul *A* de compoziție 43% $HClO_4$, 17% H_2O, 40% CH_3COOH, prezintă un puternic efect exoterm, în timp ce sistemul *B* de compoziție 43% $HClO_4$ 67% H_2O, prezintă efect endoterm. Prin variația compoziției reactantului de dozare, s-a determinat că sistemul ternar *C* format din 42% $HClO_4$, 42% H_2O, 16% CH_3COOH are efectul termic de diluare nul. Aceste observații se pot explica prin faptul că la diluarea sistemului ternar *A* are loc o mărire a gradului de disociere a $HClO_4$, pe cînd la diluarea sistemului binar *B*, are loc o micșorare a gradului de disociere, ceea ce determină valoarea efectelor termice respective.

În continuare au fost efectuate determinări experimentale care au demonstrat variația liniară a efectului termic al reacției cu cantitate de amină luată în studiu, obținînd o dreaptă de etalonare (fig. 3).

Verificarea rezultatelor obținute

Pentru verificarea ipotezelor prezentate asupra mecanismului dozării celor două amine heterociclice aromatice au fost studiate spectrele I.R. ale reactanților și ale produșilor de reacție, a fost verificată transformarea cantitativă a aminelor în produșii finali și au fost calculate eroarea, precizia și exactitatea metodei prin calcule statistico-matematice.

Analiza spectrelor I.R. asupra structurii reactanților și a produșilor permite să se afirme următoarele [5]:

a) Spectrele I.R. ale clorurii și ale acetatului ATA au aluri asemănătoare (fig. 4 și 5), diferențele pro-

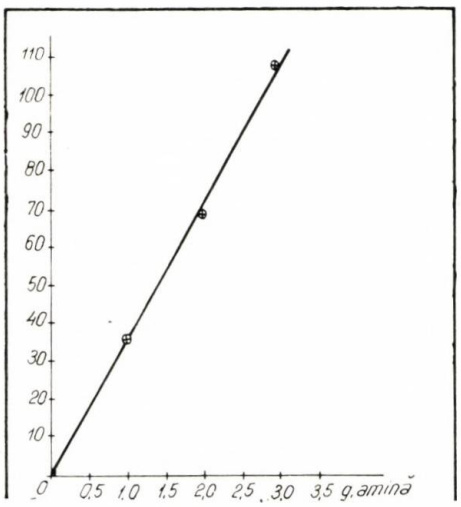


Fig. 3. Dreapta de etalonare 2-amino-6-metoxibenzotiazolului.

venind din influenţa contraionilor, care determină în cazul anionului acetat o bandă de absorbţie la 6,33 μ. Se menţionează că benzile din zona 6,25—6,37 μ caracteristice sărurilor de amoniu, dar nu totdeauna uşor de observat [5 p. 384], nu apar în cele 2 spectre, Aspectul general aplatisat al celor două spectre demonstrează existenţa centrelor ionice în cei doi compuşi.

b) Spectrele I.R. ale AMBT şi a percloratului său se deosebesc mult ca alură (fig. 6 şi 7) ca urmare a apariţiei unui centru ionic în cazul percloratului AMBT (fig. 7). Se menţionează că spectrul AMBT (fig. 6) prezintă benzi caracteristice grupei amino- în domeniul 12—15 μ; în spectrul percloratului AMBT (fig. 7) apar benzi de absorbţie caracteristice sărurilor de amoniu în domeniul 6,25—6,37 μ, caracteristice vibraţiilor de deformaţie $\delta - \overset{+}{N}H_3$ asimetrice şi simetrice.

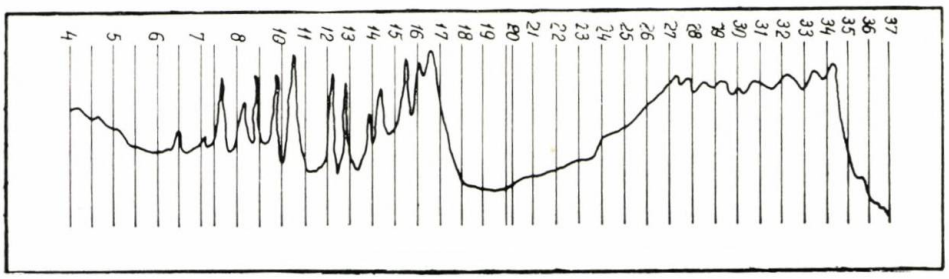


Fig. 4. Spectrul I.R. al clorurii 3-amino-1,2,4-triazolului.

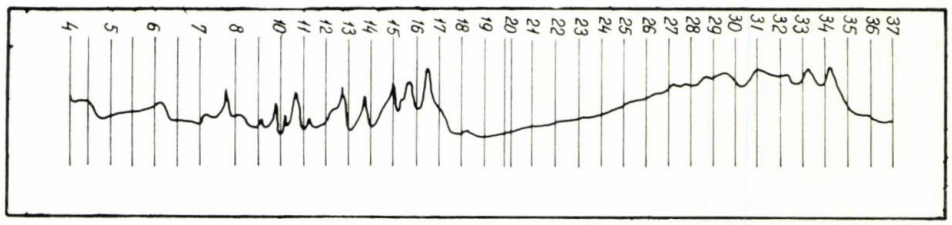


Fig. 5. Spectrul I.R. al acetatului 3-amino-1,2,4-triazolului.

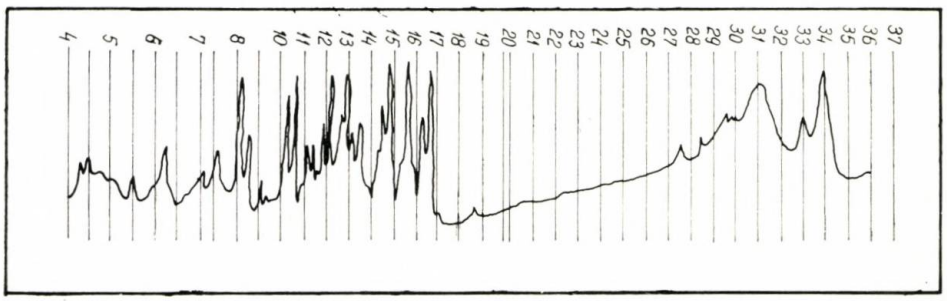


Fig. 6. Spectrul I.R. al 2-amino-6-metoxibenzotiazolului.

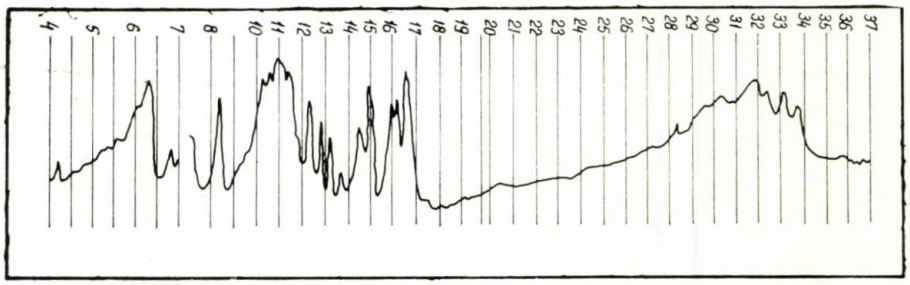


Fig. 7. Spectrul I.R. al percloratului 2-amino-6-metoxibenzotiazolului.

Tabelul 1

Nr. determinării	X_i AMBT (g)	AMBT ClO_4 (g)	AMBT (term) (g)	ε eroare	$\sigma = \sqrt{\frac{(X - X_i)^2}{n}}$	$\sigma_{\bar{X}} = \frac{\sigma}{n}$	$A = \bar{X} \pm 3\sigma_{\bar{X}}$
1	0,8730	1,4070	0,8718	—0,12	$6 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	0,87178
2	0,8729	1,4068	0,8716	—0,16	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	0,87269
3	0,8731	1,4072	0,8718	—0,14	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	0,87269
4	0,8730	1,4070	0,8718	—0,14	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	0,87269
5	0,8732	1,4071	0,8717	—0,15	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	0,87177
6	0,8735	1,4073	0,8718	—0,20	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	0,87269
7	0,8730	1,4070	0,8718	—0,12	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	0,87269
8	0,87735	1,4073	0,8718	—0,20	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	0,87269
Media		$\bar{X} = 0,87176$	$\varepsilon = 0,2\%$	Precizia de ordinul 10^{-4}			$A = 0,87258$

Eroare medie = 0,2%
Precizia metodei = 10^{-4}
Exactitatea metodei: $A - \bar{X} = 0,00082 < 3\sigma\bar{X} = 1,15 \cdot 10^{-3}$

Din prezentarea sumară a acestor date se desprinde concluzia că ipoteza asupra tipului de reacție ce are loc este verificată și de asemenea că produșii de reacție sînt cei prevăzuți. Prin determinări gravimetrice a fost stabilită transformarea cantitativă a aminelor în produși de reacție. Studiul statistico-matematic asupra metodei a fost efectuat prin interpretarea rezultatelor unor serii de determinări, din care se prezintă în tabelul 1 calculul pentru produsul AMBT, întrucît acest compus chimic a ridicat probleme mai numeroase în punerea la punct a metodei de analiză.

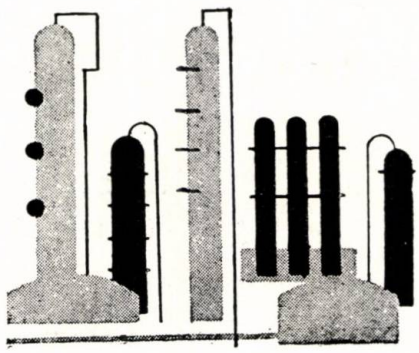
În consecință eroarea și precizia metodei se încadrează în limitele cerințelor chimiei analitice.

Concluzii

În lucrarea de față a fost pusă la punct pentru prima dată o metodă originală de analiză a aminelor heterociclice aromatice prin extinderea metodei termometrice, rezolvînd o problemă stringentă a acestui domeniu al chimiei analitice organice. Metoda utilizată este simplă, aparatura este ușor accesibilă, putîndu-se construi cu mijloace disponibile laboratoarelor de chimie analitică, iar reactivii utilizați sînt relativ ieftini. Rezultatele obținute demonstrează reproductibilitatea metodei și că eroarea de analiză este mică, comparabilă cu erorile întîlnite la dozarea unor amine aromatice. Metoda este exactă și precisă, fapt demonstrat prin calcul statistic utilizat în chimia analitică.

Bibliografie

1. Albert, F. și colab., Analiza chimică organică, București, Ed. tehnică 1970.
2. Baltă, E., Rev. Chim., **17**, nr. 5, 1966, p. 271.
3. Baltă, P., Baltă, E. și Pleșu, V., Rev. Chim. **24**, nr. 12, 1973, p. 995.
4. Baltă, E., Baltă, P. și Pleșu, V., Rev. Chim. **25**, nr. 11, 1974, p. 928 .
5. Avram, M. și Mateescu, Gh. O., Spectroscopia în infraroșu — aplicații în chimia organică, București, Ed. tehnică, 1966.



CRISTINA SCODIGOR
FLORICA CURSARU

Determinarea acidului hipocloros în prezența Cl_2, Cl^-, H^+

D.C. 543.257.1:546.133.1

The essential reactions in analysis of hypochlorous acid near by free chlorine are the following: $Cl_2 + 2KI = 2KCl + I_2$; $HOCl + 2KI = KCl + I_2 + KOH$; $KOH + H^+ + Cl^- = KCl + H_2O$.

To establish the precise value for hypochlorous acid (reaction 2) and free chlorine, implicitly (reaction 1 and 2) one must determine with great accuracy the acidity value (H^+) of the initial solution which is used to calculate the reaction 3 for hypochlorous acid acidimetric test.

H^+ in the initial solution is potentiometrically determined the break taking place at a pH range between 3 to 5 and being different from hypochlorous acid break at a pH range between 6–9.

Knowing H^+ value, from acidimetric titration one calculates HOCl, and from the iodometric titration by substraction free chlorine can be calculated.

Bazele procedeului de obținere a acidului hipocloros este hidroliza moleculelor de clor care se produce după reacția reversibilă a lui Jakovkin [1]:

$$Cl_2 + H_2O \leftrightarrows HOCl + HCl \qquad (1)$$

sau neglijînd ionizarea foarte slabă a acidului hipocloros,

$$Cl_2 + H_2O \leftrightarrows Cl^- + H^+ \; HOCl \qquad (2)$$

Echilibrul este deplasat spre dreapta cu concentrare în acid hipocloros, suprimînd ionii de Cl^- prin formarea unei cloruri sau oxicloruri. Dacă se operează în prezența unei baze slabe sau a unui carbonat corespunzător, se obține acid hipocloros. În prezența unei baze puternice se formează, din contră, hipocloritul respectiv. Acizii diluați, chiar și acidul carbonic, deplasează ușor acidul hipocloros din hipoclorit.

Acidul hipocloros nu a fost izolat din soluțiile apoase. Este un produs endoterm. Acest fapt explică modificarea ușoară a soluției în timp, prin descompunere, cu degajare de oxigen și clor după reacțiile:

$$2\ HOCl \leftrightarrows O_2 + 2\ HCl \qquad (3)$$

$$HOCl + HCl \leftrightarrows Cl_2 + H_2O \qquad (4)$$

După Jakovkin aceste reacții, la temperatura ordinară sînt posibile dar foarte lente. Lumina, cu lungime de undă mică accelerează descompunerea. Urmele de metale ca: nichel, cobalt, cupru favorizează reacția de formare a oxigenului (3). Apa oxigenată distruge complet acidul hipocloros [1]:

$$HOCl + H_2O_2 \rightarrow O_2 + HCl + H_2O \qquad (5)$$

Într-o soluție apoasă de acid hipocloros, conform reacției (1) respectiv (2), se vor găsi alături de acidul hipocloros o cantitate echivalentă de HCl și urme de clor molecular. În aceste condiții concentrația în acid hipocloros nu depășește 5 g/l.

Pentru obținerea unei soluții de acid hipocloros de concentrație circa 20 g/l, necesară sintezei α, β, și α, γ diclorpropanolului se impune deplasarea echilibrului reacției (1) spre dreapta cu distrugerea acidului clorhidric echivalent, prin trecerea unui curent de clor gazos într-o suspensie de 20 g/l carbonat de calciu precipitat. În acest mod se realizează îndepărtarea HCl conform reacției:

$$2\ HCl + CaCO_3 = CaCl_2 + CO_2 + H_2O \qquad (6)$$

Astfel în soluția apoasă de acid hipocloros neutralizată se vor găsi: HOCl, Cl_2 (1), CO_2, $CaCl_2$ (6) și HCl rezultat din reacția (3).

După L u n g e [3,4] atît acidul hipocloros, cît și clorul molecular reacționează cu același reactiv KI conform reacțiilor:

$$Cl_2 + 2\ KI = I_2 + 2\ KCl \qquad (7)$$

$$HOCl + 2\ KI = I_2 + KOH + KCl \qquad (8)$$

Suma celor doi componenți, clor molecular și acid hipocloros este echivalentă cu iodul pus în libertate în reacțiile (7) și (8). Cantitatea de acid hipocloros este echivalentă cu cantitatea de hidroxid de potasiu pusă în libertate din reacția (8), care se determină prin neutralizare cu acid, conform reacției:

$$KOH + HCl = KCl + H_2O \qquad (9)$$

Aciditatea prezentă, datorită CO_2 și HCl reacționează cu KOH modificînd valoarea acestuia, respectiv a acidului hipocloros și a clorului molecular.

Din aceste considerente se impune o dozare cît mai exactă a acestei acidități din soluția de acid hipocloros neutralizată.

Determinarea acidității datorită CO_2 și HCl, prin reacția de neutralizare în prezență de indicatori din grupa metiloranjului și a fenolftaleinei, nu este posibilă, acidul hipocloros reacționînd cu aceștia [5].

Metoda de titrare potențiometrică face posibilă dozarea exactă a acestei acidități libere.

Din lipsă de acid hipocloros etalon, verificarea metodei s-a făcut pe soluții apoase de acid hipocloros, fără neutralizarea acidului clorhidric, astfel încît conform reacției (1) din cantitatea de clor introdusă se vor verifica toți componenții reacției. Titrarea potențiometrică s-a făcut pe probe ca atare, deoarece prin diluarea probei se hidrolizează și urmele de Cl_2 existente în probă, denaturînd rezultatele. S-a lucrat cu un *p*H-metru LPU Ol cu electrozi de sticlă și calomel. Pentru neutralizarea acidităților s-a folosit soluție apoasă de NaOH n/2 evidențiindu-se două salturi (fig. 1 a), primul salt situat între *p*H 3—6, fiind saltul HCl, iar al doilea salt între *p*H 7,5 —11, salt corespunzător HOCl mai puțin disociat [2].

În continuare s-a urmărit influența prezenței CO_2, respectiv a H_2CO_3, asupra titrării potențiometrice a acidităților. Astfel prin introducerea CO_2 în probele de mai sus s-a observat o creștere corespunzătoare a volumului de reactiv pentru ambele salturi. Cele două trepte de reacție a CO_2 la Na_2CO_3, reacțiile (11), (12), explică modificarea observată.

$$CO_2 + NaOH = NaHCO_3 \qquad (10)$$

$$NaHCO_3 + NaOH = Na_2CO_3 + H_2O \qquad (11)$$

Figura 1(b) reprezintă curba de titrare a unei soluții de acid carbonic, primul salt corespunzător reacției (10), fiind situat între *p*H 2,5—6, iar al doilea salt corespunzător reacției (11), situat între *p*H 7—10. Deci rezultă că cele două trepte de titrare a CO_2 se suprapun celor două salturi din soluția apoasă de acid hipocloros.

În tabelul 1 sînt prezentate rezultatele analizelor a trei soluții apoase de acid hipocloros etalon, inițial și după introducere de CO_2.

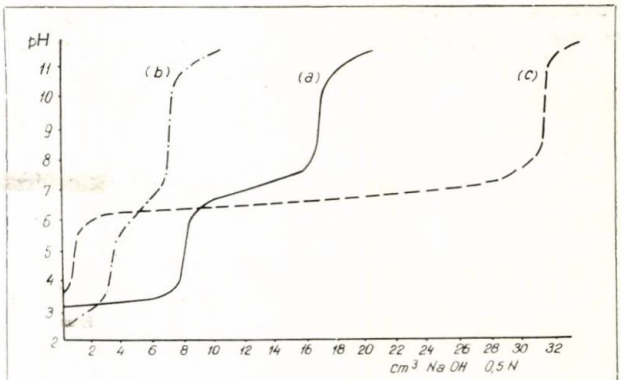


Fig. 1

a — curba de titrare a soluției apoase de acid hipocloros, b — curba de titrare a CO_2: c — curba de titrare a acidului hipocloros neutralizat.

Aciditatea corespunzătoare primului salt este sumă de acid clorhidric și CO_2 la prima treaptă de titrare (tabelul 1 pct 1′, 2′ și 3′), a doua treaptă de titrare mărind valoric acidul hipocloros.

Aplicîndu-se titrarea potențiometrică la analiza soluțiilor apoase de acid hipocloros neutralizate cu suspensii de $CaCO_3$, s-au obținut curbe asemănătoare cu cele din figura 1(c). Se observă că aciditatea corespunzătoare primului salt este foarte mică în comparație cu aciditatea celui de al doilea salt.

Pentru dozarea cît mai exactă a acidității libere de la primul salt se impune o cantitate mare de probă pentru analiză, ceea ce implică pentru al doilea salt un volum mare de reactiv mărind foarte mult durata analizei. Volumul mare de reactiv, respectiv durata de analiză, și faptul că la al doilea salt se titrează și bicarbonatul rezultat după primul salt, face ca titrarea potențiometrică să fie folosită numai pentru

Tabelul 1

Etalon nr.	Primul salt		Al doilea salt		Cl_2 liber, g/l	Cl_2 introdus, g/l	Cl_2 găsit, g/l
	Cl^- din HCl g/l		Cl^- din HOCl				
	inițial	introdus CO_2	inițial	introdus CO_2			
1	2,20	—	2,31	—	0,85	5,50	5,36
2	3,97	—	3,89	—	1,04	9,08	8,90
3	2,87	—	2,90	—	0,79	6,72	6,56
1′	—	2,80	—	2,91	0,83	5,50	6,54
2′	—	4,22	—	4,14	1,02	9,08	9,38
3′	—	3,18	—	3,20	0,80	6,72	7,18

Tabelul 2

*p*H-ul soluției inițiale	Aciditatea I salt HCl g/l	HOCl g/l	Cl_2 g/l	Cl^- g/l	Cl^+ g/l
3,75	1,9	25,8	0,7	19,9	17,5
3,70	1,6	25,2	0,4	17,4	17,4
4,31	0,51	21,7	2,4	17,5	16,9
4,75	0,28	21,4	3,0	18,0	17,5
3,97	0,58	11,9	1,4	9,3	9,4

aciditatea primului salt, care neutralizează echivalent KOH din reacția (8) de dozare a acidului hipocloros cu KJ.

În concluzie analiza completă a soluției apoase neutralizate de acid hipocloros se efectuează după următoarea schemă:

a. Sumă de HOCl și Cl_2, din titrarea cu tiosulfat de sodiu a iodului rezultat în reacțiile (7) și (8) [4].

b. Aciditatea liberă corespunzătoare primului salt din titrarea potențiometrică, exprimată în HCl.

c. Acidul hipocloros se calculează din sumă de KOH rămas și aciditatea liberă (b) [4].

d. Cl_2 se calculează prin diferență între determinarea de la punctul *a* și punctul *c* exprimat în Cl^+.

e. Determinarea Cl^- existent în soluție (legat în $CaCl_2$ și HCl) se efectuează prin metoda cu $AgNO_3$ (Mohr) a probei neutralizată cu $NaHCO_3$ [4].

În tabelul 2 sînt trecute rezultatele analizelor a cinci probe de soluție apoasă de acid hipocloros neutralizat obținute în instalația pilot.

Bibliografie

1. Pascal, P., Nouveau traite de chimie minerale, XVI, 1960, p. 239.
2. Charlot, G. și Bezier, D., Analyse Quantitative Minerale, 33, Masson 1 1955.
3. Kindreakov, N. S., Spirt, M. I. și Katlinski, V. M. J. Annalit. Himii XVII, 1962, p. 1.
4. Treadwell, F. P., Chim. Analit. (Analiyse quantitative) II, 1943, p. 603.
5. Boltz, D. F., Color. Determin. of Nonmetals, 1958, p. 164.

* * *

recenzie

* * * EXTRACTION CHROMATOGRAPHY. **Cromatografia de extracție.** Vol. 2. Editori T. Braun și G. Ghersini, Ed. Akadémiai Kiadó, Budapesta, 1975, 565 pagini.

Termenul de cromatografie de extracție propus de H. Eschrich a fost introdus prima dată în literatură de E. K. Hullet, pentru a defini într-un mod mai concis cromatografia de repartiție în fază inversă. Îmbinînd avantajele extracției lichid — lichid cu cele ale cromatografiei de repartiție, cromatografia de extracție apare ca o metodă deosebit de bună, în special la concentrații mici, ceea ce explică și dezvoltarea sa deosebită din ultimii ani. În cei aproximativ 16 ani de dezvoltare a cromatografiei de extracție au apărut numeroase articole de ansamblu care tratau diferite aspecte, însă nici unul nu era complet.

Monografia apărută sub îngrijirea editorilor T. Braun și G. Ghersini reprezintă primul studiu exhaustiv apărut în literatura de specialitate, care privește separările speciilor anorganice prin cromatografia de extracție, atît din punct de vedere teoretic cît și practic aplicativ. Cartea apărută în coediția Akadémiai Kiadó — Elsevier Publishing Company reunește lucrările unor reputați cercetători în domeniul cromatografiei de extracție printre care se remarcă S. Siekierski (care alături de J. W. Winchester este considerat inițiatorul acestei metode), I. Stronski și I. Fidelis — Polonia, E. Cerrai, G. Ghersiri și C. Testa — Italia, I. P. Alimarin, A. T. Bolsova și G. S. Katihin — Uniunea Sovietică, W. Drent și H. Eschrich — Belgia, T. Braun și A. B Farag — Ungaria și alții.

Cele 15 capitole cuprind totalitatea aspectelor cromatografiei de extracție. Capitolul 1 se referă la aspectele teoretice ale cromatografiei de extracție, ocupîndu-se de influența suportului asupra activităților termodinamice ale extractantului și complexului extras, de principalii factori ce determină coeficientul de distribuție și selectivitatea, precum și de factorii dinamici. Capitolul 2 cuprinde corelarea dintre cromatografia de extracție și extracția lichid — lichid, analizînd mecanismele extracției cromatografice după cele ale extracției lichid — lichid. Capitolul 3 se ocupă de tehnicile pe coloană, tratînd pregătirea suportului, tipurile de coloană, încărcarea coloanei, determinarea parametrilor coloanei și tehnicile de lucru. Capitolul 4 tratează pe larg fazele staționare utilizate, pornind de la studiul performanțelor acestora. Ca faze staționare se analizează extractanții acizi, extractanții organo-fosforici neutri, aminele și sărurile cuaternare de amoniu precum și alți diverși extractanți. Capitolul 5 trece în revistă principalele tipuri de suporturi prezentînd structura și proprietățile acestora, proprietăți care influențează eficacitatea separării. Capitolul 6 se ocupă de separarea unor ioni metalici ca diferiți radioizotopi, ioni alcalini și alcalino-pămîntoși, din subgrupa a I-a, a II-a și a IV-a, din subgrupa fierului etc. precum și a ionilor halogenură. Capitolele 7 și 8 studiază separarea actinidelor respectiv a lantanidelor avînd ca punct de plecare posibilitățile de extracție lichid — lichid. Capitolul 9 cuprinde cromatografia de extracție a produșilor de fisiune în scopul identificării acestora, în scopul producerii trasorilor sau în alte scopuri. Capitolul 10 analizează posibilitățile folosirii cromatografiei de extracție în radiotoxicologie pentru determinarea U, Th, Pu, Np, Am, Cm, Sr — 90 în urină precum și avantajele cromatografiei de extracției asupra altor tehnici de separare. Capitolul 11 se ocupă de agenții complexanți folosiți ca faze staționare, teoria și sistemele de extracție ale acestora. Capitolul 12 arată posibilitățile cromatografiei de extracție pentru preconcentrarea și separarea urmelor. Capitolul 13 tratează un aspect special și anume folosirea maselor plastice celulare ca suport, în funcție de natura fazei staționare și mobile. Capitolul 14 trece în revistă tehnicile laminare în cromatografia de extracție, corelînd factorul R_F de coeficienții de distribuție și volumele de retenție. Un subcapitol important îl constituie prezentarea spectrelor R_F în funcție de tipul fazei staționare. În ultimul capitol se prezintă literatura completă pînă în anul 1972, parțială pentru anul 1973, literatură ordonată în articole de ansamblu, cărți și lucrări originale. Separările speciilor metalice se dau sistematizat în funcție de tipul ionilor, tipul suportului și fazele staționare și mobile. Acest capitol cuprinde 629 de citate din literatură, fiecare capitol avînd o bogată bibliografie.

Cartea cuprinde numeroase tabele și grafice, punînd la îndemîna cititorului un material informativ deosebit de util. Tratarea valoroasă și bine documentată a cromatografiei de extracție, paralela dintre extracția lichid — lichid și cromatografia de extracția, folosirea sistemului de sinergism și interpretarea acestuia, aspectele termodinamice cît și rezolvarea unor probleme practice constituie principalele calități ale acestei cărți. Monografia, care umple un gol în literatura de specialitate, se adresează specialiștilor în chimie analitică, chimie fizică, biochimie, chimie anorganică și organică, radiochimie, tuturor celor interesați în tehnica separărilor și determinărilor.

VENERA PANY
LUDOVIC FODOR

Studiul influenței clorurilor asupra descompunerii azotatului de amoniu prin analiza termică

D.C. 543.226:661.525

This paper comprises data relating to chlorides influence on the descomposition of ammonium nitrate, by thermal analysis.

Azotatul de amoniu, ca toate sărurile de amoniu, se prezintă în mai multe forme cristaline, datorită grupului NH_4^+. Totuși, dintre toate sărurile de amoniu, azotatul se distinge printr-un număr mai mare de rețele cristaline, pe care le poate prezenta între -60 și $+170°C$, cea din urmă fiind temperatura sa de topire.

În urma studiilor efectuate de mai mulți autori, prin diferite metode, se cunoaște că azotatul de amoniu este polimorf și la presiuni obișnuite apar 5 tipuri de rețele cristaline alotropice (tabelul 1) [1].

Azotatul de amoniu se deosebește esențial de ceilalți azotați, deoarece în molecula sa sînt prezente concomitent o grupă oxidantă (azotat) și o grupă reducătoare (amoniac). Datorită acestui fapt, în procesul descompunerii termice pot avea loc procese de oxidoreducere intermoleculare, cu formare de produși gazoși, ca: H_2O, N_2, NO_2 și NO.

Descompunerea termică este un proces complex fapt pentru care compoziția gazelor formate se stabilește foarte greu: formarea gazelor și compoziția acestora sînt în funcție de mai mulți factori, ca: temperatura, viteza de încălzire, presiunea, posibilitatea reacțiilor secundare între gazele formate, precum și apariția exploziilor etc. [1].

Din literatura de specialitate reiese faptul că aproape de temperatura de 170°C azotatul de amoniu se topește, cînd are loc și o descompunere lentă a acestuia, iar la 200°C se observă apariția unor gaze albe, deci descompunerea propriu-zisă. Peste 220°C, formarea gazelor se accelerează pînă la 270°C, cînd devine constantă, gazele dezvoltate avînd o culoare brună-roșiatică, datorită prezenței bioxidului de azot [1].

Azotatul de amoniu fabricat, după un anumit timp de depozitare, își pierde forma pulverulentă sau granulată, transformîndu-se într-un produs solid aglomerat *; fenomenul de aglomerare constituie una dintre principalele însușiri fizico-chimice negative creind dificultăți mari în agricultură, uneori chiar reducerea fertilizării.

Pentru reducerea acestui fenomen, cercetătorii au folosit diferite metode, printre care și adaosuri de substanțe de natură anorganică sau organică, în topitura de azotat de amoniu.

Partea experimentală

Deoarece unele dintre adaosurile introduse în topitura de azotat de amoniu accelerează procesul de descompunere a acestuia, s-a urmărit influența acestora, prin analiză termică, prin modificările apărute pe curbele ATD, TGD și TG. Adaosurile din topitura de azotat de amoniu testate au fost săruri anorganice, $CaCl_2$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, în cantitatea de 0,1 %, la diferite *p*H-uri: 5,5, 6,5, 7,5, 8,5:

S-au făcut încercări la diferite *p*H-uri, în literatura de specialitate precizîndu-se faptul că prezența acidului liber în azotatul de amoniu permite degajarea de căldură, care prin eliminarea amoniacului duce la creșterea aciditătii sistemului, cauzînd o descompunere mai rapidă, urmată de creșterea temperaturii, care în anumite condiții poate duce la explozii [1].

După Lewis, diverse substanțe, printre care compușii cromului, fierului etc., fiind dispersați în azotat de amoniu, acționează ca niște catalizatori pentru descompunerea acestuia, dînd acid liber, ceea ce mărește explozivitatea azotatului de amoniu.

După cercetările lui Sanders, o cantitate de numai 0,1% clorură are o influență accentuată asupra descompunerii azotatului de amoniu, ceea ce se manifestă prin creșterea degajării gazelor și

* Acest proces este în funcție de temperatura și umiditatea relativă a aerului în echilibru cu azotatul de amoniu.

Tabelul 1

Modificație	I	II	III	IV	V
Sistemul de cristalizare	cubic	tetragonal sau hexagonal romboedric	rombic sau monoclin.	rombico-bipiramidal	tetragonal sau hexagonal
Punctul de transformare, °C.	169,5	125	84	32	—18

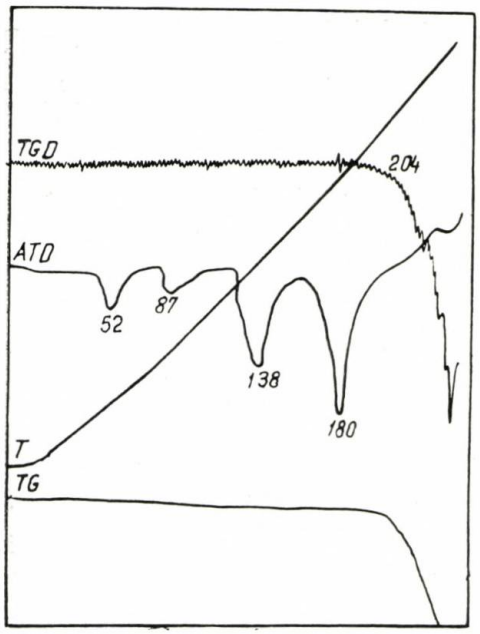


Fig. 1. NH_4NO_3 proba martor

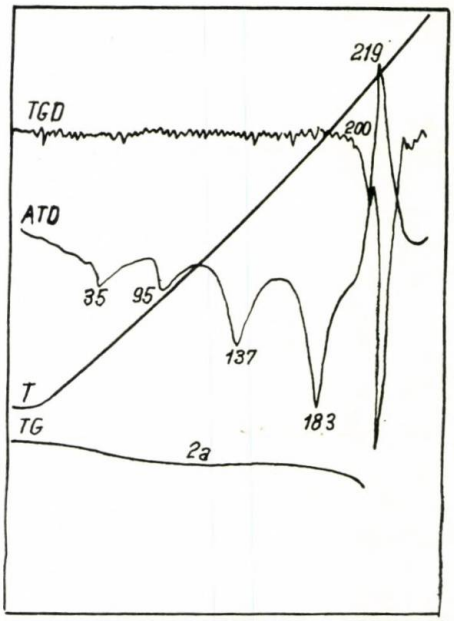


Fig. 2a. NH_4NO_3 cu $CaCl_2$ în topitură $pH=5,5$

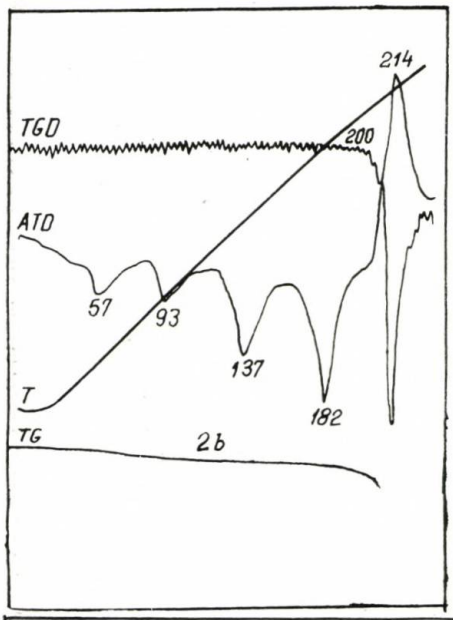


Fig. 2b. NH_4NO_3 cu $CaCl_2$ în topitură $pH=6,5$

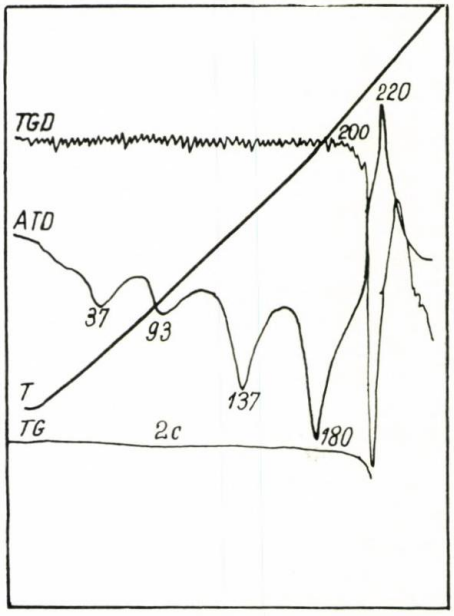


Fig. 2c. NH_4NO_3 cu $CaCl_2$ în topitură $pH=7,5$

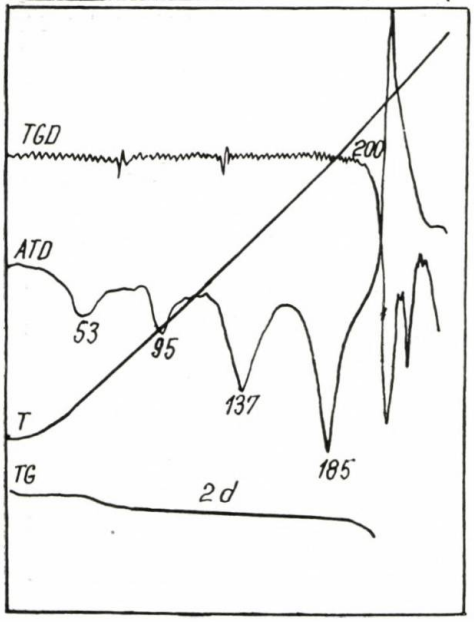


Fig. 2d. NH_4NO_3 cu $CaCl_2$ în topitură $pH=8,5$

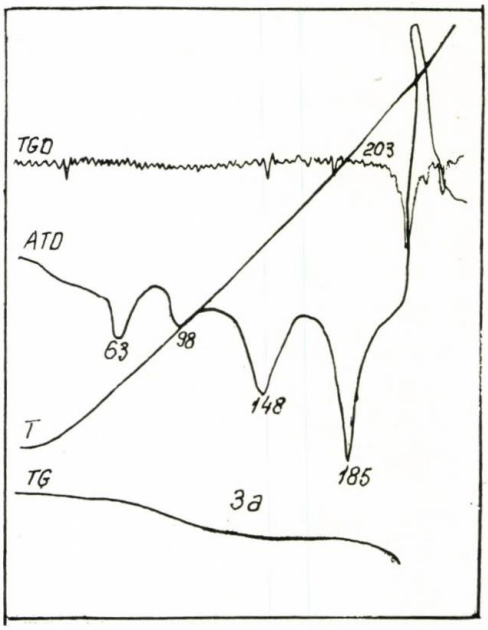


Fig. 3a. NH_4NO_3 cu $AlCl_3$ în topitură $pH=6,5$

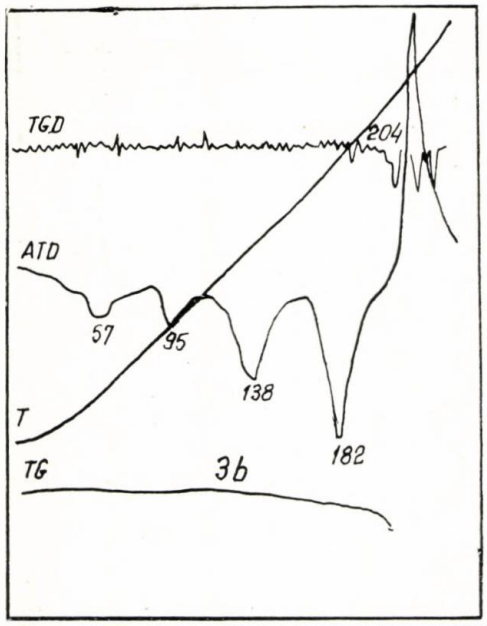


Fig. 3b. NH_4NO_3 cu $AlCl_3$ în topitură pH=7,5

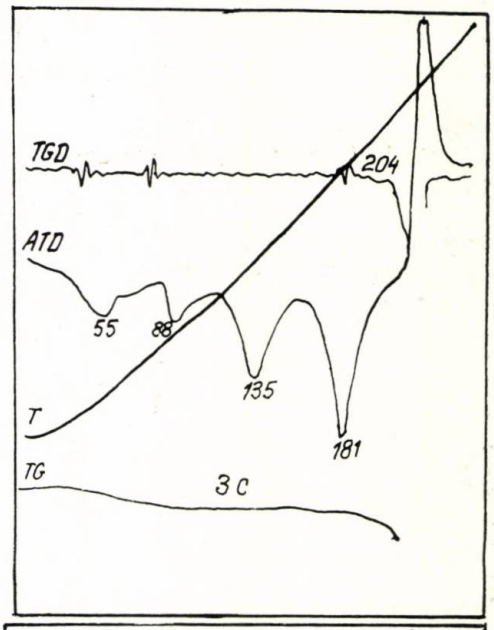


Fig. 3c. NH_4NO_3 cu $AlCl_3$ în topitură pH=8,5

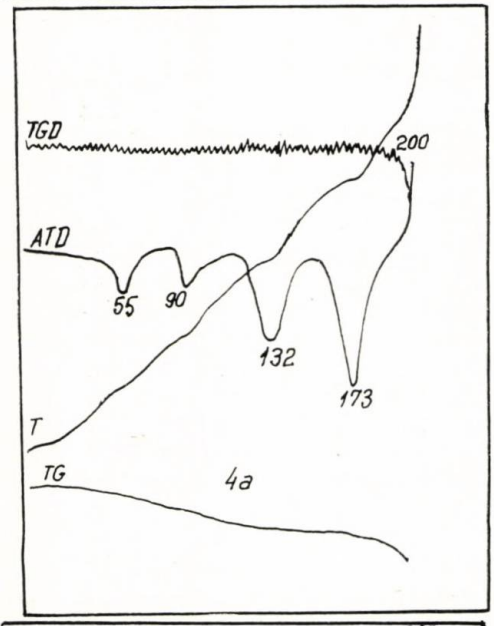


Fig. 4a. NH_4NO_3 cu $FeCl_3$ în topitură pH=5,5

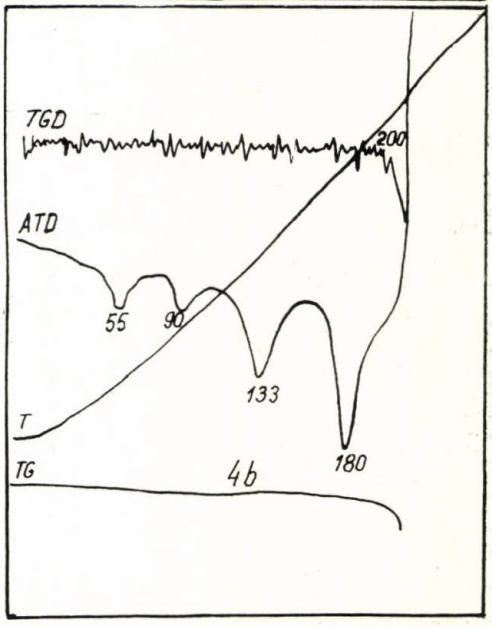


Fig. 4b. NH_4NO_3 cu $FeCl_3$ în topitură pH=6,5

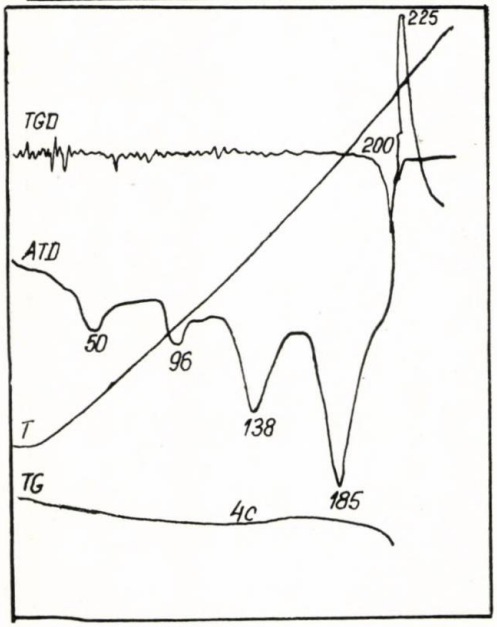


Fig. 4c. NH_4NO_3 cu $AlCl_3$ în topitură pH=7,5

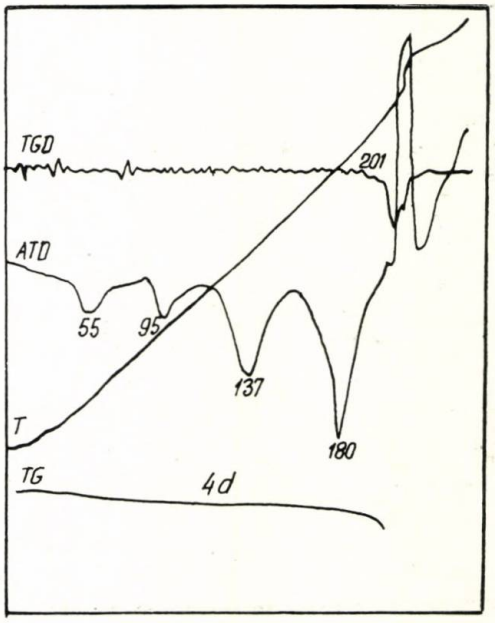


Fig. 4d. NH_4NO_3 cu $FeCl_3$ în topitură pH=8,5

ridicarea temperaturii amestecului. Conținutul amestecului de gaze format este în funcție de impurități, de temperatură și de cantitatea probabilă de acid liber. În amestec va apărea și clorul, care este proporțional cu conținutul de clorură și cu temperatura; odată cu evoluția descompunerii, va scădea conținutul în protoxid de azot al gazelor și se va mări procentul de azot. Acest fenomen se observă pe curba ATD printr-o reacție exotermă care, după epuizarea clorurii prin descompunere, se oprește instantaneu. Reacția care are loc este următoarea: $3Cl_2+2NH_3=N_2+6HCl$. Prin formarea acidului clorhidric, conținutul în acid liber se mărește, dezvoltîndu-se din nou cantități mari de clor liber, de unde rezultă că reacția continuă autocatalitic [1].

Analiza termică a topiturii de azotat de amoniu cu adaosurile de substanțe anorganice amintite s-a făcut cu derivatograful MOM sistem F. Paulik-j Paulik-L-Erdey.

Încercările s-au efectuat pînă la temperatura de 250°C, cu o viteză de încălzire de 2,5°C/min, la presiunea atmosferică; atmosfera din cuptor a fost generată doar de probă.

Ca substanță de referință s-a utilizat oxidul de aluminiu (Al_2O_3) calcinat la 1300°C; proba de analizat nu a fost diluată, iar cantitatea luată în lucru a variat între 750 și 850 mg. Sensibilitatea balanței a fost de 100 mg iar sensibilitatea ATD și TGD a fost de 1/5, respectiv, 1/10.

Creuzetele utilizate pentru substanța inertă și proba de analizat au fost din platină.

Nu s-a făcut analiza gazelor degajate, derivatograful folosit nefiind înzestrat cu cromatograf.

S-a urmărit influența, asupra începutului descompunerii azotatului de amoniu, a:

— *p*H-ului topiturii de azotat de amoniu cu adaosuri;

— substanțelor anorganice introduse sub formă de cloruri;

Rezultate și discuții

În derivatogramele nr. 1, 2a, 2b, 2c, 2d, 3a, 3b, 3c, 4a, 4b, 4c, 4d din examinarea curbelor ATD, TGD și TG se constată următoarele:

Pe curba ATD, care pune în evidență efectele termice ale procesului (endotermic și exotermic) se observă cele trei modificări endoterme, care marchează transformările polimorfe ale azotatului de amoniu, iar a patra modificare indică punctul de topire.

Datorită utilizării creuzetelor din platină, aceste efecte termice au avut loc la temperaturi diferite de cele date în tabelul 1 (conform literaturii). Această influență a materialului creuzetului asupra temperaturii acestor efecte termice este menționată și de Flora [2].

Reacția de descompunere a azotatului de amoniu apare pe curba ATD ca un efect exotermic, iar pe curba TG și TGD ca o pierdere în greutate, respectiv o variație a vitezei de descompunere în timp. S-a determinat temperatura de început a descompunerii azotatului de amoniu cu adaosuri (pe curba TGD) și nu temperatura maximă, deoarece s-a lucrat numai pînă la 250°C.

În urma experimentărilor efectuate, s-a ajuns la concluzia că, în cazul adaosurilor de cloruri de calciu sau de fier, temperatura de la începutul descompunerii azotatului de amoniu a scăzut la 200°C. (2a; 2b; 2c; 2d; 4a; 4b; 4c; 4d).

În cazul adaosurilor de cloruri, reacția de descompunere a azotatului de amoniu este foarte violentă. Pe curba ATD s-a înregistrat un efect exotermic puternic, pe curba TG o pierdere în greutate din cauza degajării abundente de gaze, iar pe curba DTG o viteză rapidă de descompunere în timp (derivatogramele 2a, 2b, 2c, 3a, 3b, 3c, 4a, 4b, 4c).

Cea mai mare degajare de gaze la descompunerea azotatului de amoniu a apărut la adaosuri de $FeCl_3$ și $AlCl_3$, cînd pe curba ATD această emanație a apărut ca o explozie (4a, 4b, 4c, 4d, 3a, 3b, 3c).

Efectul termic cel mai mic în cazul clorurilor apare la adaosurile $CaCl_3$ (2a, 2b, 2c) în derivatogramele 2a, 2b, 3a, pe curbe, ATD la descompunere se observă, după creșterea violentă a vîrfului pînă la o anumită temperatură, scăderea bruscă și apariția unui nou efect exotermic; deci, teoria lui Saunders expusă la începutul lucrării cu referire la cloruri, se verifică.

S-a observat că la $p\text{H} \gtrless 7$ descompunera azotatului de amoniu cu adaosuri de cloruri a fost violentă (vîrful curbei ATD din derivatogramele 2a, 2b, 2c, 2d) la $p\text{H} = 5{,}5$, în cazul adaosului de $FeCl_3$ reacția de descompunere a fost atît de puternică, încît a avut loc ridicarea bruscă a temperaturii; (curba T din derivatograma 4a); la $p\text{H}=6{,}5-7{,}5$ (pH neutru) nu a apărut această creștere de temperatură (curba T pe derivatograma 4b și 4c). La depășirea p-H-ului neutru, $p\text{H}=8{,}5$, s-a observat din nou o modificare a curbei T (derivatograma 4d). Datorită rapidității cu care a avut loc procesul de descompunere, în unele cazuri, curbele ATD și, în special, TGD și TG, nu au mai apărut pe derivatograma de la un anumit punct (derivatogramele, 2a, 2b, 2c, 3a, 3b, 4a, 4b, 4d).

La $p\text{H}=5{,}5$ și 6,5 în cazul adaosurilor de $FeCl_3$, respectiv $AlCl_3$, s-a observat o pierdere în greutate de 2,7 % respectiv 2,3 %, începînd cu temperatura de aproximativ 65°C respectiv 90°C. Și în cazul adaosurilor de $CaCl_2$, în topitura de azotat de amoniu la pH de 5,5, 6,5 și 8,5 se observă pierderi în greutate încă de la temperatura de ~80°C.

În concluzie, în vederea îmbunătățirii calității azotatului de amoniu folosit ca îngrășămînt, pentru eliminarea procesului de aglomerare prin adăugare de diverse substanțe, trebuiesc evitate adaosurile de cloruri și, în special, clorurile de calciu și de fier trivalent, chiar într-o cantitate de numai 0,1 %, ele ducînd la scăderea temperaturii de la început a descompunerii azotatului de amoniu; la pH acid, $FeCl_3$ a fost aceea care în afara unei reacții de descompunere violentă a azotatului, a dus și la ridicarea bruscă a temperaturii, periclitînd bunul mers al instalației de fabricare al acestuia.

Bibliografie

1. Pany V., Azotat de amoniu îngrășămînt Ed. Ceres, București, 1970.
2. Flora T., Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae 69, nr. 1 1974, p. 1—7.
3. *** Thermal-Analysis 6, nr. 1—2, 1974.
4. Dumitru N. Todor,. Analiza termică a mineralelor, Ed. tehnică, București, 1972.

* * *

DUMITRU TĂNĂSESCU

Considerații privind estimarea eficienței de prelucrare a materiilor prime chimice, pe baza studiului pieței mondiale de produse chimice, cu ajutorul criteriilor energetic și investiții

D.C. 338.063.5:658.5

It is necessary to compare various chemical products and processing technologies from marketing point of view in order to decide on the most efficient production profile. By means of specific consumptions and specific investments one can establish for each chemical product the energy content in all forms and the requirements of fixed capital. The study of the market based on: world average prices of feedstocks chemical products and technological facilities, all forms of energy content and requirement of fixed capital, allows a rapid estimation of the processing efficiency in any market conjuncture.

I. Relația dintre piața de produse și de tehnologii petrochimice și piața de materii prime și energie.

1. Mecanismul stabilirii relațiilor dintre prețurile materiilor prime și ale produselor petrochimice

În vederea adoptării unor decizii în legătură cu direcțiile de dezvoltare ale unui sector industrial din punctul de vedere al pieței de desfacere a produselor, este necesar a se stabili, în primul rînd, relațiile existente între prețurile materiilor prime și cele ale produselor finite. În acest scop se trece la analiza consumurilor specifice de materii prime și de energie și a investițiilor specifice corespunzătoare fiecărei tehnologii de fabricație.

Pentru a se atinge acest obiectiv, este necesar să se determine, pentru fiecare etapă de fabricație, conținutul de energie în toate formele * al produselor intermediare și finale.

Acest fapt este posibil, întrucît atît utilitățile (energie electrică, abur, apă de răcire, frig, aer comprimat etc.), cît și materiile prime pot fi convertite în echivalent de combustibil primar, cum ar fi păcura sau hidrocarburile naturale, așa cum se arată în cele ce urmează. Cunoscîndu-se prețurile combustibililor primari și ale produselor chimice, se poate determina, prin intermediul conținutului de energie, eficiența prelucrării materiilor prime și a vînzării produselor finite.

Întrucît prețurile nu sînt constante, valoarea acestora intră în formulele de calcul ca funcțiuni variabile. În acest fel, se pot determina atît eficiența prelucrării și comercializării produselor în orice conjunctură de prețuri în perspectivă, (corespunzător evoluției prețurilor de pe piața mondială), cît și orientarea exporturilor pe piețele diferitelor regiuni geografico-economice.

Costul energiei necesare producerii și transportului la locul de consum al produselor chimice reprezintă cea mai mare pondere în valoarea costurilor de fabricație și de comercializare și constituie, deci, primul criteriu în ordinea importanței.

Al doilea criteriu îl constituie valoarea investițiilor, care poate fi de asemenea determinată cantitativ prin intermediul investiției specifice fiecărui produs chimic intermediar și finit.

Pentru studiile cu caracter macroeconomic, aceste două criterii oferă un grad de exactitate suficient de mare pentru a se lua decizii în direcția alegerii celor mai rentabile produse și tehnologii de fabricație.

Se pot determina, de asemenea, și alte criterii de selecție, cum ar fi: conținutul de forță de muncă, capitalul circulant, costurile reparațiilor și menținerea instalațiilor în funcțiune etc.

Aceste categorii de cheltuieli intră însă, cu ponderi mici sau foarte mici în valoarea totală a costurilor de fabricație pentru produsele chimice.

2. Criteriul energetic

Criza mondială a energiei impune analiza aspectelor energetice din industrie. În fiecare activitate economică criteriul energetic este esențial în adoptarea deciziilor. Industria petrochimică, de exemplu, consumă energie în următoarele scopuri: materii prime — hidrocarburi; utilități, în special energie electrică și termică.

Întrucît materiile prime și utilitățile au origină comună (toate se pot produce din combustibili primari), pe plan energetic ele sînt compatibile.

Echivalarea între diverși combustibili primari și diversele forme de energie se poate face prin intermediul puterii calorice inferioare. În această concepție, fiecare produs înmagazinează în sine, în timpul fazelor tehnologice de fabricație, cantități de energie sub diverse forme, care pot fi exprimate în echivalenți de combustibili primari. Dacă un produs se poate obține în paralel prin mai multe procese tehnologice, cantitățile de energie care se acumulează în procesele de prelucrare vor fi diferite și specifice fiecărei tehnologii. În această concepție se pot compara diverse tehnologii de fabricație, sub raport energetic.

3. Prețurile care se utilizează

Întrucît prețurile care se practică pe piața mondială se stabilesc prin tranzacții singulare la un moment dat sau prin contracte de lungă durată și pot varia de la o regiune geografică la alta, pentru studii cu caracter macroeconomic se recomandă a se folosi prețuri medii mondiale. Acestea se pot calcula pe baza statisticilor din ultimele perioade conjuncturale sau pe baza prognozelor. Ținînd seamă de faptul că în studii se compară relații dintre prețuri și nu prețuri în valoare absolută, se consideră că evoluția prețurilor în perspectivă nu poate afecta în mare măsură relațiile în care acestea se găsesc între ele.

Ordinul de mărime al erorilor care pot apărea în aceste relații, în urma evoluției prețurilor într-un viitor apropiat (circa 8—10 ani), este atît de mic, încît nu poate anula o decizie luată pe baza unei situații prezente. Acest fapt se explică prin faptul că modelul macroeconomic al pieței mondiale a materiilor prime, energiei, tehnologiei și instalațiilor nu poate suferi modificări esențiale în viitorii 10—15 ani.

* Conținutul de energie în toate formele se poate exprima în tone combustibil primar sau 10^6 kcal, raportate la tona de produs.

4. **Premizele care stau la baza calculelor energetice**

Consumul de energie primară pentru utilităţi, în faza actuală de dezvoltare a tehnologiei în domeniul energetic şi admiţînd că, în medie, puterea calorică inferioară a ţiţeiului sau a păcurii este de 10.10^6 kcal/t [1] (în cele ce urmează această cantitate de energie se denumeşte tonă echivalent petrol, prescurtat TEP), se prezintă astfel:

— combustibil primar necesar pentru a genera 1 t abur tehnologic: 874 10^3 kcal/t (randament termic 0,8) [2];

— combustibil primar necesar pentru generarea energiei electrice: 2 640 kcal/kWh (randament 0,326), [3] sau 0,264 kg petrol/kWh;

— energie necesară pentru aprovizionarea cu aer comprimat uscat sau azot comprimat: 0,6 kWh/m^3N, sau 1580 kcal/m^3N;

— energie necesară pentru obţinerea oxigenului: 0,65 kWh/m^3N sau 1720 kcal/m^3N;

— energie necesară pentru aprovizionarea cu apă industrială:

— pentru răcire, recirculată: 0,4 kWh/m^3 sau 1060 kcal/m^3;

— dedurizată: 0,52 kWh/m^3 sau 1 370 kcal/m^3;

— demineralizată: 1,57 kWh/m^3 sau 4 150 kcal/m^3.

5. **Determinarea conţinutului de energie pentru produsele petrochimice**

Prima etapă a procesului de prelucrare a ţiţeiului are loc în rafinăriile de petrol, iar cea mai mare parte a produselor care rezultă se utilizează în scopuri energetice.

O parte mai mică de produse, circa 5,5% pe plan mondial, se utilizează în scopul chimizării (fracţiuni lichide şi gazoase de la distilarea atmosferică, reformarea catalitică, cracarea catalitică şi cocsare).

O parte din produsele care se utilizează în scopuri energetice se consumă chiar în rafinărie, pentru menţinerea în funcţiune a acesteia. Actualmente, într-o rafinărie cu grad de complexitate mediu şi cu dimensiune economică, se consumă în scopuri proprii aproximativ 9,5% din ţiţeiul care se prelucrează. În acest procent sînt cuprinse de asemenea, şi pierderile de produse prin neetanşeităţi. [4] Acest lucru înseamnă că pentru a produce 90,5 t produse petroliere se consumă în scopuri energetice (inclusiv pierderi) circa 9,5 TEP.

Pentru a se produce o tonă de produs petrolier, se vor consuma, deci:

1,000 t ţiţei materie primă;

0,105 t ţiţei în scopuri energetice;

adică un total de 1,105 t ţiţei sau TEP.

Conţinutul de energie al unei tone de produs petrolier rezultată din procesul de rafinare va fi, deci, $11,05.10^6$ kcal/t.

★

Determinarea conţinutului de energie al produselor petrochimice se face pe baza consumurilor specifice de materii prime şi utilităţi. Pentru exemplificare se arată calculul conţinutului de energie pentru caprolactamă. Principalele procese tehnologice cunoscute pe plan mondial, pentru fabricarea caprolactamei sînt diferenţiate în funcţie de natura materiei prime, şi anume: din fenol, din ciclohexan şi din toluen [5].

Calculul consumului de energie în toate formele pentru fabricarea caprolactamei prin procedeul pe bază de fenol se prezintă [5] în tabelul 1.

Tabelul 1

NECESARUL DE ENERGIE ÎN TOATE FORMELE PENTRU FABRICAREA CAPROLACTAMEI DIN FENOL

Materii prime şi utilităţi care se consumă	Consum specific raportat la 1 t caprolactamă	10^6 kcal conţinut de energie	
		raportat la unitea de materii prime sau utilităţi	raportat la tona de caprolactamă.
Fenol	0,89 t	20,14	17,930
Hidrogen	448,00 m^3	3,56	1,595
Sulf	0,68 t	0,284	0,193
Amoniac	0,21 t	9,48	1,990
Abur	11,00 t	0,874	9,600
Energie electrică	900,00 kWh	0,00264	2,380
Apă recirculată	1700,00 m^3	0,00106	1,800
Total			35,488

Calculînd în acelaşi fel şi pentru celelalte două procese tehnologice, se ajunge la următoarele rezultate pentru cele trei procese tehnologice menţionate (tabelul 2).

Tabelul 2

NECESARUL DE ENERGIE ÎN TOATE FORMELE PENTRU FABRICAREA CAPROLACTAMEI DIN FENOL, CICLOHEXAN ŞI TOLUEN

Procesul tehnologic după natura materiei prime	Conţinut de energie	
	electrică kWh/t	în toate formele 10^6 kcal/t
Fenol	1200	35,488
Ciclohexan	4075	37,120
Toluen	1555	38,990

În tabelul 2 se evidenţiază şi consumul de energie electrică, deoarece această formă de energie este cea mai scumpă şi are investiţii specifice mari. Comparînd rezultatele din tabelul 2, rezultă că cel mai economic procedeu, sub raport energetic, este cel care utilizează ca materie primă fenolul.

În acest mod s-a calculat conţinutul de energie în toate formele, exprimat în echivalent de energie primară, la principalele produse petrochimice.

Rezultatul calculelor pentru 21 de produse petrochimice se arată în tabelul 3.

Tabelul 3

CONŢINUTUL DE ENERGIE ÎN TOATE FORMELE PENTRU PRINCIPALELE PRODUSE PETROCHIMICE

Produse şi procese tehnologice	Conţinut de energie primară 10^6 kcal/t
Olefine (etilenă, propilenă, butadienă)	13,5
Aromate (benzen, toluen, xileni)	16,8
Oxid de etilenă: procedeul cu aer	13,97
procedeul cu oxigen	13,284
Etilbenzen prin alchilarea benzenului	20,181
Stiren: — procedeul dehidrogenare etilbenzen	33,848
— procedeul obţinerii concomitente cu oxid de propilenă	28,695
Oxid de propilenă: — procedeul obţinerii concomitente cu stiren	17,315
Acrilonitril — procedeul SOHIO	20,20
procedeul UGINE SISTILLERS	21,80
Ciclohexan — procedeul Toyo Rayon	18,276
procedeul I.F.P.	18,476
procedeul D.S.M.	18,56
Fenol — procedeul cumen	20,14
Acetona — procedeul cumen	16,25
Caprolactama — procedeul Toyo Rayon cu ciclohexan	37,12
— procedeul Allied Chemical cu fenol	35,488
— procedeul SNIA cu toluen	38,99
Sulf mineral	0,284
Hidrogen	3,56
Sodă caustică electrolitică — soluţie	
— procedeul cu diafragmă	5,54
— procedeul cu catod de mercur	4,46
Metanol — procedeul de joasă presiune	8,732
Dimetiltereftalat din paraxilen	23,07
Clorură de vinil — procedeul oxiclorurii	13,94
Polietilenă — joasă presiune	17,99
— înaltă presiune	17,98
Policlorură de vinil: — suspensie	16,33
— emulsie	16,35
Polipropilenă — procedeul Montedison SPA	19,90
— procedeul UHDE	20,77
Polistiren — cu stiren coprodus cu oxid de propilenă	30,156
— cu stiren din etilbenzen	35,31

II. Relația dintre produse și investiții în funcție de natura tehnologiilor și a materiilor prime

1. Principiile metodei de lucru

Aspectul cantitativ al volumului de investiții necesare fabricării produselor petrochimice se poate determina pe baza investiției specifice a fiecărui produs, care este raportul dintre investiția necesară realizării instalației și capacitatea de producție a instalației exprimată în t/an.

Unitatea de măsură a investiției specifice va fi, prin urmare, $/tonă capacitate de producție pe an (TCA).

Ca și în cazul conținutului de energie, investițiile specifice se acumulează pe parcursul fazelor de producție prin intermediul consumurilor specifice de materii prime și produse intermediare. În final se obține un indicator sintetic care arată dimensiunea investițiilor necesare pentru toate instalațiile care lucrează în serie sau în paralel de-a lungul procesului de fabricație, începînd de la materia primă de bază și terminînd cu produsul final considerat.

Pentru simplificarea calculelor, investițiile necesare instalațiilor auxiliare care alimentează cu utilități instalațiile tehnologice nu se calculează pentru fiecare produs, deoarece acestea reprezintă, de la caz la caz, valori cuprinse între 20 și 40% din valoarea investițiilor în limita bateriei.

Se menționează că acest procent este, în general, mai mic în țările industrializate și mai mare în țările în curs de dezvoltare. În acest fel compararea între produse și tehnologii diverse devine posibilă, deoarece dimensiunile care se compară sînt omogene și compatibile din punctul de vedere al conținutului lor. Valorile de investiții care se iau în considerare în calcule corespund prețurilor instalațiilor care se practică pe piața mondială în tranzacțiile internaționale din ultimele 6 sau 12 luni.

Întrucît relația dintre investiții și produse petrochimice are drept scop compararea produselor și a tehnologiilor, raporturile care se stabilesc în prezent se consideră că își păstrează valoarea și într-o perspectivă nu prea îndepărtată.

2. Determinarea investițiilor specifice pentru produsele petrochimice

Determinarea investițiilor specifice pentru produsele petrochimice se face pornindu-se de la materia primă de bază, adică de la țiței. Pentru exemplificare, se arată modul de calcul al investiției specifice pentru polietilena de înaltă presiune în limita bateriei.

Investiția specifică pentru produse ale rafinăriei de petrol: 30,3 $/t capacitate de producție pe an (TCA).

Investiția specifică pentru olefine din instalații de piroliză cu abur: 205 $/TCA [6].

Consumul specific de produse al rafinăriilor — materiei prime pentru fabricarea olefinelor: 1,21 t/t.

Investiția specifică pentru etilenă pornind de la petrol:
$205 + 1{,}21 \times 30{,}3 = 205 + 36{,}6 = 241{,}6$ $/TCA.

Investiția specifică pentru instalația de polietilenă de înaltă presiune (PEIP): 300 $/TCA

Consumul specific de etilenă pentru PEIP: 1,04 t/t

Investiția specifică pentru PEIP pornind de la petrol:
$241{,}6 \times 1{,}04 + 300 = 250 + 300 = 550$ $/TCA

În acest fel se pot calcula investițiile specifice în limita bateriei pornind de la țiței, pentru principalele produse petrochimice.

În tabelul 4 se arată rezultatul acestor calcule pentru o serie de produse petrochimice.

III. Eficiența prelucrării materiei prime

1. Prețurile materiilor prime și ale produselor petrochimice

Cunoscîndu-se prețurile materiilor prime și ale produselor finite se pot determina următorii indicatori economici:

— prin intermediul consumurilor specifice de materii prime și energie, valoarea care se adaugă prin prelucrare;

— prin intermediul investiției specifice, valorile care pot fi produse de investiții.

În acest fel se pot compara: tehnologii de prelucrare, natura materiilor prime și produsele petrochimice între ele.

Tabelul 4

INVESTIȚIA SPECIFICĂ ÎN LIMITA BATERIEI, PENTRU PRINCIPALELE PRODUSE PETROCHIMICE, PORNINDU-SE DE LA MATERII PRIME NATURALE

Produse și procese tehnologice	Investiția specifică $/TCA
Metanol din gaz natural	92,0
Amoniac din gaz natural	97,0
Produse ale rafinăriilor de petrol	30,3
Olefine	241,6
Aromate	209,0
Produse de electroliză (sodă, clor, hidrogen)	105,0
Oxid de etilenă — procedeul cu oxigen	376,5
Etilbenzen prin alchilare	327,0
Stiren din etilbenzen — produs singur	568,5
— coprodus cu oxidul de propilenă	471,0
Oxid de propilenă — coprodus cu stiren	293,0
Acrilonitril — procedeul SOHIO	652,0
Ciclohexan — procedeul Toyo Rayon	229,0
Fenol: — procedeul cumen	346,0
Acetonă — procedeul cumen	275,0
Caprolactamă — din fenol	1223,6
— din ciclohexan	870,6
— din toluen	944,4
Dimetiltereftalat din paraxilen și metanol	663,3
Clorură de vinil — procedeul oxiclorurării	269,7
Polietilenă de înaltă presiune	550,0
Polietilenă de joasă presiune	600,0
Policlorură de vinil — suspensie	460,0
— emulsie	567,0
Polipropilenă	618,0
Polistiren — din stiren produs singur	740,0
— din stiren coprodus cu oxid de propilenă	645,0

Media mondială a prețurilor gazelor naturale în prima jumătate a anului 1974 s-a situat la 28 $/1000 Nm³ [7], pentru o putere calorică de circa 10 000 kcal/m³N.

În domeniul prețurilor gazelor naturale, se pot semnala următoarele fenomene de piață:

a) prețurile gazelor naturale tind a se alinia cu prețurile țițeiului în condiții FOB, pentru aceleași valori calorice.

b) prețurile gazelor naturale lichefiate în condiții CIF, se apropie de prețul de cost al gazelor combustibile sintetice obținute din cărbuni.

În domeniul prețurilor țițeiului, se ia în considerare media mondială între prețurile CIF și FOB. În cazul de față s-a calculat media statistică a prețurilor înregistrate în anul 1974, cînd s-a ajuns la valoarea 93,47 $/t.

Criza mondială de hidrocarburi naturale a determinat o strînsă dependență între prețurile produselor petrochimice și cele ale hidrocarburilor naturale. Se poate afirma că în actuala și viitoarea conjunctură energetică mondială, prețurile produselor petrochimice se vor afla în general în relație directă cu prețurile hidrocarburilor naturale.

★

În domeniul produselor chimice, pentru o mai corectă interpretare a prețurilor, în analizele cu caracter macroeconomic se iau în considerare prețurile medii mondiale de pe piața liberă internațională în condiții FOB.

Media prețurilor deduse în modul indicat, în intervalul primelor 6 luni ale anului 1974, pentru principalele produse petrochimice finale, se prezintă [8] ca în tabelul 5.

2. Eficiența brută a prelucrării materiei prime (criteriul energetic)

Eficiența brută a prelucrării materiilor prime constituie un indicator care rezultă din raportul dintre diferența valorii vînzării produsului minus valoarea materiilor prime (care se denumește valoare adăugată brută, prescurtat V.A.B.) și valoarea materiilor prime consumate, totul raportat la o tonă de produs.

Tabela 5

PREȚURI MEDII MONDIALE ÎN PRIMA JUMĂTATE A ANULUI 1974, PENTRU PRINCIPALELE PRODUSE PETROCHIMICE FINALE

Produse petrochimice	Preț mediu FOB, $/t
Policlorură de vinil	920
Polietilenă de înaltă presiune	800
Polietilenă de joasă presiune	850
Polipropilenă	900
Polistiren	1150
Acrilonitril	920
Caprolactama	1350
Dimetiltereftalat	980

În acest fel se poate calcula eficiența brută a prelucrării materiei prime, exprimată în dolari ce se pot obține dintr-un dolar cheltuit pe materia primă.

De menționat că acest indicator economic constituie, de fapt „criteriul energetic", deoarece în consumul de materii prime (TEP) sînt cuprinse și consumurile de energie în toate formele.

Consumul specific de materii prime exprimat în TEP/t, valoarea materiei prime, (VAB) și eficiența brută a prelucrării materiei prime se prezintă în tabelul 6, pentru principalele produse petrochimice finale. Din tabelul 6 rezultă că produsele care prezintă cea mai mare eficiență a prelucrării materiei prime (pe baza criteriului energetic) sînt policlorura de vinil, polipropilena și polietilena, iar produsele cu cea mai scăzută eficiență sînt caprolactama și dimetiltereftalat.

Tabelul 6

EFICIENȚA BRUTĂ A PRELUCRĂRII MATERIEI PRIME PENTRU PRINCIPALELE PRODUSE PETROCHIMICE FINALE, ÎN CONJUNCTURA PRIMEI JUMĂTĂȚI A ANULUI 1974

Produse petrochimice	*)Consum specific mat. prime TEP/t	Valoare materii prime* $/t	Preț mediu FOB $/t	VAB $/t	Eficiență brută a prelucrării $/$
Policlorură de vinil	1,64	152	920	768	5,05
Polietilenă de înaltă presiune	1,80	167	800	633	3,79
Polietilenă de joasă presiune	1,80	167	850	683	4,09
Polipropilenă	2,00	185	900	815	4,40
Polistiren **	3,02	280	1150	920	3,46
Acrilonitril	2,02	187	920	733	3,92
Caprolactama	3,71	344	1350	1006	2,93
Dimetiltereftalat	2,30	213	980	765	3,54

* S-a luat în considerare un preț de 93,47 $/t materie primă (țiței)
** Din stiren coprodus cu oxid de propilenă

3. Eficiența investițiilor

Eficiența investițiilor rezultă din raportul dintre VAB și valoarea investiției specifice exprimată în $/TCA. În tabelul 7 se arată eficiența investițiilor în limita bateriei pentru produsele petrochimice menționate. Din acesta rezultă că produsele care au cea mai mare eficiență din punctul de vedere al investițiilor sînt polietilena și policlorura de vinil.

4. Eficiența prelucrării materiei prime, ținînd cont de influența investițiilor

Influența investițiilor asupra eficienței prelucrării materiei prime se reflectă prin rata anuală de amortizare sau rata de recuperare a investiției.

Tabelul 7

EFICIENȚA INVESTIȚIEI ÎN LIMITA BATERIEI LA PRINCIPALELE PRODUSE PETROCHIMICE FINALE, ÎN CONJUNCTURA PRIMEI JUMĂTĂȚI A ANULUI 1974

Produse petrochimic	VAB $/t	Investiția specifică $/TCA	Eficiența investiție $/$
Policlorură de vinil *	768	513,5	1,49
Polietilenă de înaltă presiune	633	550	1,15
Polietilenă de joasă presiune	683	600	1,14
Polipropilenă	815	618	1,32
Polistiren **	920	645	1,50
Acrilonitril	733	652	1,12
Caprolactama	1006	870,6	1,22
Dimetiltereftalat	765	663,3	1,15

* Media dintre policlorura de vinil emulsie și policlorura de vinil suspensie
** Din stiren coprodus cu oxid de propilenă

Presupunînd că investițiile se amortizează în 6 ani și că valoarea investițiilor în afara limitei bateriei este de 35% din valoarea investiției în limita bateriei, se pot calcula investiția specifică totală și rata anuală a amortizării. Acești indicatori se arată în tabelul 8 pentru produsele petrochimice analizate anterior.

Tabelul 8

INVESTIȚIA SPECIFICĂ TOTALĂ (ÎN LIMITA ȘI ÎN AFARA LIMITEI BATERIEI) ȘI RATA ANUALĂ DE AMORTIZARE, PENTRU PRINCIPALELE PRODUSE PETROCHIMICE

Produse petrochimice	Investiția specifică $/TCA		Rata anuală de amortizare $/TCA
	în limita bateriei	total	
Policlorură de vinil	513,5	695	116
Polietilenă de înaltă presiune	550	742	124
Polietilenă de joasă presiune	600	810	135
Polipropilenă	618	835	139
Polistiren	645	870	145
Acrilonitril	652	880	147
Caprolactama	870,6	1180	197
Dimetiltereftalat	663,3	895	149

Pentru a se putea determina eficiența prelucrării materiei prime ținînd seamă de influența investiției, este necesar a se calcula o altă valoare adăugată, care se notează în cele ce urmează cu V.A. II. Această valoare rezultă din diferența dintre prețul de vînzare al produsului și suma: cost materii prime plus rata anuală a amortizării.

Alt mod de calcul mai simplu, care conduce la același rezultat, este micșorarea VAB cu valoarea ratei anuale a amortizării. În tabelul 9, se prezintă acest mod de calcul pentru produsele petrochimice studiate anterior.

Eficiența prelucrării materiei prime, ținînd seama de influența investițiilor, s-a calculat pentru fiecare produs chimic cu următoarea relație:

$$EPC = \frac{Y - \left(Kx + \frac{z}{6}\right)}{Kx} \qquad (1)$$

în care:

EPC este eficiența prelucrării materiei prime și a comercializării produsului, ($ valoare adăugată/$ cheltuit pentru materii prime)

Y — prețul mediu mondial al produsului chimic în condiții FOB ($/t)

K — Consumul specific de materii prime și energie în toate formele, specifică produsului și tehnologiilor, (t echivalent petrol/t produs),

x — prețul mediu mondial al materiei prime în condiții FOB (cînd materia primă se exportă) sau în condiții CIF (cînd materia primă se importă) $/t);

z — capitalul fix determinat pe baza prețurilor instalațiilor ($/t capacitate anuală de fabricație).

Tabelul 9

EFICIENȚA PRELUCRĂRII MATERIEI PRIME ȚINÎND SEAMA DE INFLUENȚA INVESTIȚIEI TOTALE, PENTRU PRINCIPALELE PRODUSE PETROCHIMICE, ÎN CONJUNCTURA PRIMELOR 6 LUNI DIN ANUL 1974

Produse petrochimice	VAB $/t	Rata anuală amortizare $/TCA	VA II $/t	Eficiența prelucrării, $/$	
				cu influența investițiilor	fără influența investițiilor (brută)
Policlorură de vinil	768	116	652	4,3	5,05
Polietilenă de înaltă presiune	633	124	509	3,4	3,79
Polietilenă de joasă presiune	683	135	548	3,28	4,09
Polipropilenă	815	139	676	3,65	4,40
Polistiren	920	145	775	2,77	3,46
Acrilonitril	733	147	586	3,14	3,92
Caprolactama	1006	197	809	2,36	2,93
Dimetiltereftalat	765	149	616	2,81	3,54

Raportul $\frac{z}{6}$ reprezintă rata anuală a amortizării capitalului fix în ipoteza de lucru admisă în studiu (capitalul fix se recuperează în 6 ani).

Expresia $Kx + \frac{z}{6}$ reprezintă cheltuielile cu materiile prime, energia și amortizarea capitalului, raportate la o tonă de produs.

Expresia $Y - \left(Kx + \frac{z}{6}\right)$ reprezintă valoarea care se adaugă prin prelucrarea materiei prime, notată în articol VA II și este diferența dintre prețul de vînzare și cheltuielile cu materiile prime și amortizarea.

Concluzii

Indicatorii sintetici calculați pe baza metodologiei descrise (criteriul energetic și criteriul investițiilor) permit selectarea celor mai avantajoase tehnologii de fabricație și produse într-o anumită conjunctură de piață. Prin intermediul acestor indicatori se pot compara de asemenea atît produsele chimice între ele, cît și produse chimice cu produse din alte ramuri industriale, ca, de exemplu:

— produse macromoleculare sintetice, cu produse naturale (metale, lemn etc.);

— țevi din materiale plastice, cu țevi din metale sau beton;

— hîrtie sintetică pe bază de polimeri, cu hîrtie din lemn;

— proteine unicelulare sintetice cu proteine naturale (din soia, pește etc.).

Studiul pieței bazat pe această metodologie permite a se constata rapid eficiența prelucrării materiilor prime în condiții conjuncturale schimbate, ca urmare a evoluției prețurilor materiilor prime și ale produselor. Pentru edificare, se exemplifică analiza eficienței prelucrării în conjunctura pieței mondiale de la începutul anului 1975, cînd comparativ cu media primelor 6 luni ale anului 1974, prețurile marei majorități a produselor petrochimice și ale materiilor prime petrochimice au înregistrat importante coborîri.

În tabelul 10 se compară VA-B și prețurile medii pe piața mondială în condiții FOB, în conjunctura primelor 6 luni ale anului 1974 și în conjunctura primelor 6 luni ale anului 1975 (tabelul 10).

Tabelul 10

COMPARAREA ÎNTRE VALOAREA ADĂUGATĂ BRUTĂ, ÎN CONJUNCTURA PRIMELOR 6 LUNI ALE ANULUI 1974 CU CEA DIN CONJUNCTURA PRIMELOR 6 LUNI ALE ANULUI 1975.

Produse petrochimice	Consum specific mat. prime TEP/t	Valoare materii prime* $/t	Prețuri medii FOB $/t		VAB în $/t	
			I—IV/ 1974	I—II/ 1975	I—VI/ 1974	I—II/ 1975
Policlorură de vinil	1,64	131	920	550	768	419
Polietilenă de înaltă presiune	1,80	144	800	550	633	406
Polietilenă de joasă presiune	1,80	144	850	700	683	556
Polipropilenă	2,00	160	900	650	815	490
Polistiren	3,02	242	1150	750	920	408
Acrilonitril	2,02	165	920	480	733	315
Caprolactama	3,71	297	1350	870	1006	573
Dimetiltereftalat	2,30	184	980	500	765	316

* S-a luat în considerare un preț mediu pentru țiței de 80 $/t.

În tabelul 11 se compară eficiența prelucrării materiei prime în care se ține seamă de influența investițiilor (în ipoteza în care rata anuală a amortizării nu se schimbă) în conjunctura pieței mondiale din prima jumătate a anului 1974, și din primele 6 luni ale anului 1975. Din tabel rezultă că eficiența prelucrării materiilor prime în conjunctura pieței mondiale a primelor 6 luni ale anului 1975, în comparație cu conjunctura pieței din primele 6 luni ale anului 1974, a scăzut vertiginos, ajungîndu-se la valori mai apropiate de realitate.

Tabelul 11

COMPARARE ÎNTRE EFICIENȚA PRELUCRĂRII MATERIEI PRIME ÎN CONJUNCTURA PRIMELOR 6 LUNI ALE ANULUI 1974 CU CEA DIN CONJUNCTURA PRIMELOR 6 LUNI ALE ANULUI 1975.

Produse petrochimice	VAB I—II/ 1975 $/t	Rata amortizării $/TCA	V.A. II I—II/ 1975 $/t	Eficienta prelucrării $/$	
				I—II/ 1975	I—VI/ 1974
Policlorură de vinil	419	116	303	2,31	4,3
Polietilenă de înaltă presiune	406	124	282	1,96	3,4
Polietilenă de joasă presiune	556	135	421	2,92	3,28
Polipropilenă	490	139	351	2,19	3,65
Polistiren	408	145	263	1,09	2,77
Acrilonitril	315	147	168	1,02	3,14
Caprolactama	573	197	376	1,26	2,36
Dimetiltereftalat	316	149	167	0,91	2,81

Prețurile din noua conjunctură au început să reflecte adevăratul lor conținut, ca o consecință a echilibrării cererii și ofertei.

Bibliografie

1. * * * Intergaz Supplement — Butane, Propane, **64** nr. 3 1973, p. 4
2. Whitecomb M.G. Jr. și Orr F. M., Hydrocarbon Processing, **52** nr. 7, 1903, p. 65
3. * * * Petrole Informations, nr. 1279, (iunie) 1973, p. 15
4. Kozeny O. A. Stanton E. J. Oil, Gas J. **70** nr. 45, 1972 p. 82—87
5. Leprince P., Chauvel A. Catry J. P. și Castex L. Procédés de pétrochimie, caractéristiques techniques et économiques, — Édition Technic, Paris 1971.
6. * * * World—Wide HPI Construction Boxscore — International Hydrocarbon Processing, Section 2, Junie, 1974.
7. * * * Oil Gas J. **72**, nr. 9 1974, p. 33, 61.
8. * * * Evoluția și tendința prețurilor la principalele produse chimice — ICE Petrolexport — Marketing, București, 1974 și 1975.

▲ ▲ ▲

noutăți pe meridiane

conjunctură economică

Evoluția prețurilor externe ale îngrășămintelor chimice

Creșterea rapidă a prețurilor de vînzare a îngrășămintelor chimice pe plan mondial în cursul anului 1974, și mai ales în toamna acelui an, a dus în mod inerent la o scădere a vînzărilor și la crearea unor stocuri importante. Ca urmare a acestei situații, în primul semestru al anului 1975 prețurile îngrășămintelor chimice au marcat o puternică tendință de scădere. Astfel, prețul fosfatului diamonic a scăzut de la 420—430 $/t în iulie—septembrie 1974 la 300 $/t în aprilie 1975, iar prețul superfosfatului triplu de la 400 la 180—200 $/t în aceeași perioadă, În mod similar, prețul sulfatului de amoniu a scăzut de la 150—170 la 100 $/t, cel al ureei de la 340—350 la 220—240 $/t, iar cel al amoniacului de la 400 la 230—250 $/t.

Majoritatea producătorilor vest-europeni de îngrășăminte fosfatice și-au redus producția de îngrășăminte fosfatice și complexe și sînt pe cale să ia măsuri similare și în industria îngrășămintelor cu azot. În Franța, deși instalațiile lucrează sub capacitățile lor, iar prețul de vînzare a suferit o nouă reducere în luna aprilie 1975, nu se manifestă o creștere a cererilor, care să ducă la reducerea stocurilor existente. Ca urmare a stagnării consumului de îngrășăminte fosfatice, producătorii vest-europeni fac presiuni asupra producătorilor de fosfați naturali, și în special a celor marocani, în vederea stabilizării și chiar a reducerii prețurilor la rocile fosfatice, întrucît producătorii manifestă în continuare o tendință de majorare a acestora. Oricum, teza susținută de unele țări producătoare de roci fosfatice că prețurile majorate ale acestora pot fi suportate chiar și de țările în curs de dezvoltare nu se confirmă în practică, prețurile mari ale îngrășămintelor constituind o frînă în dezvoltarea utilizării acestora. De altfel, în țările producătoare de roci fosfatice din nordul Africei stocurile de roci fosfatice extrase și nevîndute sînt în creștere, deși exploatările nu ating producțiile prevăzute pentru anul 1975. O serie de experți apreciază că extinderile de capacități de exploatare a rocilor fosfatice prevăzute pentru anii viitori într-o dinamică de dezvoltare deosebită, ca urmare a creșterii cu de peste trei ori a prețului rocilor fosfatice în ultimii doi ani vor trebui revizuite, întrucît există riscul de a nu se găsi piețe de desfacere. Alți specialiști apreciază că scăderea prețului îngrășămintelor fosfatice se datorește și unui excedent de capacități de producție, care în anii 1977—1978 va dispărea. În prezent, cea mai mare rezistență față de noile prețuri ale îngrășămintelor chimice o opun fermierii din Anglia, Irlanda și Franța. Această situație nu duce însă la o reținere din partea titularilor de investiții de a crea noi capacități în sectorul de îngrășăminte chimice. Astfel, compania olandeză NMS, în care 69% din capital aparține grupului italian Montedison și 25% grupului, britanic ICI, construiește o instalație de acid azotic de 200 t/zi, o instalație de azotat de amoniu de 400 000 t/an, sub formă de soluție, și o instalație de azotat de amoniu granulat cu o capacitate de producție de 200 000 t/an. Dezvoltări similare apar și în Spania, Irlanda, țările Americii Latine, precum și în alte țări.

Pe baza planurilor de dezvoltare în perspectivă a producției de roci fosfatice din exploatările existente, și avînd în vedere deschiderea unor noi exploatări, Conferința Națiunilor Unite pentru Comerț și Dezvoltare (UNCTAD) a întocmit o situație din care rezultă dinamica producției de roci fosfatice pe plan mondial, în perioada 1975—1978, în mii t (tabelul 1).

Tabelul 1

	1975	1976	1977	1978
S.U.A.	42 000	43 000	47 000	51 000
Africa de Sud	1 700	1 700	1 700	1 700
Algeria	1 000	1 000	1 500	1 500
Egipt	1 000	1 300	1 460	1 460
Iordania	2 000	2 500	3 000	3 500
Israel	1 000	1 200	1 200	1 200
Maroc	21 000	22 000	24 000	25 500
Senegal	1 700	1 700	1 700	1 700
Sahara Spaniolă	3 000	5 000	5 000	7 000
Togo	2 500	2 600	2 700	2 800
Tunisia	4 200	4 800	5 500	6 000
Insula Cristmas	4 900	4 900	4 500	4 500
China	3 400	4 100	4 750	5 400
Uniunea Sovietică	24 650	26 350	27 350	28 000
Alte țări	2 585	3 785	5 155	6 485

ECN nr. 684/1975

Tendințe noi în industria petrochimică

Cu prilejul Congresului mondial al petrolului care a avut loc la Tokio în luna mai și la care au participat 6000 de delegați din 50 de țări s-au prezentat numeroase referate axate pe valorificarea chimică superioară a unor fracțiuni grele. Din lucrările prezentate se desprinde concluzia că prin procesul de cracare termică a fracțiunilor grele, a motorinei și a fracțiunilor extrase din șisturile bituminoase acestea pot deveni o sursă importantă de olefine.

Astfel, profesorul Taiseki Kunogi de la Universitatea din Tokio a descris un procedeu de cracare a fracțiunilor grele în pat fluidizat folosind ca substrat particule de cocs. Proiectul, comandat de Agenția japoneză de știință și tehnologie industrială este experimentat de către companiile Mitsubishi Petrochemical în colaborare cu Chiyoda Chemical Engineering. Primind subvenții din partea guvernului japonez, cele două firme au proiectat o instalație-pilot cu o capacitate de producție de 5 500 t/an etilenă, care urmează să fie pusă în funcțiune în anul 1978. În faza următoare, pe baza rezultatelor ce se vor obține, se va construi și se va pune în funcțiune, în anii 1980—1981, o instalație semiindustrială cu o capacitate de producție de 50 000 t/an etilenă, și apoi se va construi instalația industrială.

Din micropilotul realizat rezultă următoarele randamente la cracare, în %gr.: 13—14% etilenă, 6,5—7,5% propilenă, 3—4% butan-butilene, 9—10% gazolină, 6—7% motorină, 15—17% gudroane și 14—15% gaze combustibile. Din analizele economice făcute pe baza datelor obținute rezultă că prețul de cost al etilenei revine la 170 $/t la un preț al fracțiunilor grele de 41 $/t.

Un alt procedeu interesant de valorificare superioară a fracțiunilor petroliere l-a prezentat Compania Kureha. Acesta constă din obținerea motorinei cu un conținut redus de sulf din reziduuri rezultate de la fabricarea uleiurilor. În prezent, pe baza acestui procedeu se construiește o insta-

lație industrială care va supune cracării un milion de tone de reziduuri anual.
Un procedeu similar de cracare cu vapori, pornind însă de la țiței brut, a fost pus la punct de grupul japonez Chiyoda în colaborare cu grupul nord-american Union-Carbide, pentru obținerea etilenei și a altor olefine.
Pe baza acestui procedeu un consorțiu de firme japoneze în colaborare cu grupul Arabian Oil construiește la Sodegaura, Japonia, o instalație care va produce 650 000 t/an produse de cracare și 300 000 t/an gudroane aromatice. Compania Kureha afirmă că aceste gudroane pot fi utilizate în cocserii pentru îmbunătățirea calității cocsului, întrucît îi conferă acestuia o rezistență mecanică mai mare și permite folosirea unor cărbuni necocsificabili, pentru obținerea unui cocs cu rezistențe mecanice superioare. Gudroanele aromatice rezultate din procesul de cracare pot fi de asemenea utilizate la fabricarea unui negru de fum de calitate superioară.

Pe linia obținerii alfa-olefinelor prin cracarea termică a parafinelor, profesorul A. N. Rumiantev de la Institutul de sinteză petrochimică al Academiei de Științe a Uniunii Sovietice a prezentat o lucrare deosebit de interesantă.
În prezent alfa-olefinele se obțin pe scară largă industrială fie prin polimerizarea olefinelor inferioare, fie prin dehidrogenarea parafinelor. Oamenii de știință sovietici au demonstrat pe baza cercetărilor teoretice și experimentale că alfa-olefinele pot fi obținute și prin cracarea termică a normal-alcanilor.
Compania Exon Chemical a făcut cunoscute realizările obținute de la instalația de olefine de la Port Jerôme-Franța, care constă din cracarea uleiurilor grele distilate sub vid, considerînd că aceste fracțiuni pot fi înscrise pe lista materiilor prime destinate fabricării olefinelor.

În ceea ce privește obținerea hidrogenului, din referatele prezentate rezultă că necesarul acestuia este într-o continuă creștere, în unele țări, printre care și S.U.A., prevăzîndu-se o dublare pînă în anul 1980. De aceea, o serie de lucrări de cercetare s-au axat pe găsirea unor procedee care să permită obținerea hidrogenului în condiții mai avantajoase din punct de vedere economic. Pe această linie, compania vest-germană Lurgi a prezentat cercetările axate pe obținerea hidrogenului și a unui amestec de hidrogen—oxid de carbon, necesar în procesele de oxosinteză, din izobutiraldehidă sau din cărbune. Prin oxidarea parțială a cărbunilor în vederea producerii hidrogenului sau a gazului de sinteză necesar fabricării amoniacului, se creează o serie de avantaje, în comparație cu procedeele de gazificare a cărbunilor, la oxidare parțială putînd fi folosiți orice fel de cărbuni, și nu numai cărbuni superiori, ca în cazul gazificării.
Procedeele descrise de Lurgi nu duc la obținerea de subproduse, cu excepția cenușii granulate. Gazele rezultate pot fi obținute la presiuni ridicate. Aceste procedee pot fi utilizate pentru a înlocui oxidarea parțială a fracțiunilor petroliere grele, fără modificări majore ale instalațiilor, la fazele de purificare a gazelor rezultate.
Atît din lucrările prezentate la cel de-al nouălea Congres mondial al petrolului, cît și din alte studii de specialitate recent publicate se desprinde ideea că structura actualelor rafinării va suferi schimbări substanțiale pînă la sfîrșitul acestui deceniu, atît datorită creșterii prețurilor la țiței și gaze naturale, cît și legislațiilor din ce în ce mai severe pe care le impun statele dezvoltate din punct de vedere industrial pentru conservarea mediului înconjurător. Pînă în prezent se observă două tendințe nete, și anume:
— reducerea conținutului de sulf în combustibilii lichizi;
— obținerea unor benzine cu indici octanici superiori, fără de adaos de tetraetilplumb.
Aceste tendințe impun o mai mare adaptabilitate a instalațiilor, fenomen care, aduce însă implicații atît în dimensionarea instalațiilor, cît și în folosirea rațională a resurselor energetice. Printre instalațiile cu un grad mai mare de adaptabilitate figurează cele de hidrocracare, care permit obținerea în proporții diferite a unei game mari de produse, folosirea unor țițeiuri din zăcăminte diferite și care pot lucra de la o perioadă la alta, în funcție de condițiile de desfacere impuse de consumatori.
În ceea ce privește desulfurarea reziduurilor petroliere, această problemă este din cele mai dificile, întrucît, pe de o parte, se folosesc în măsură tot mai mare țițeiuri sulfuroase, iar pe de altă parte legile pentru combaterea poluării reduc continuu conținutul în sulf al combustibililor. În Japonia și în S.U.A., de exemplu, conținutul în sulf admis este 0,3—0,5%, iar în unele țări vest-europene de 1—1,5%. Or, păcura desulfurată prin procedee convenționale ajunge la un conținut în sulf de 2,8%, cînd provine din țițeiul de Kuweit. O prelucrare în continuare pentru desulfurare implică o dezasfaltare și o hidrotratare, precum și folosirea unor amestecuri de țițeiuri sulfuroase cu țițeiuri nesulfuroase.
În ceea ce privește instalațiile de reformare catalitică, acestea s-au modificat și se vor modifica în continuare pentru a funcționa la o presiune mai joasă și a se obține fracțiuni mai bogate în indici octanici superiori.
Pentru obținerea de benzine superioare instalațiile de reformare catalitică s-au reproiectat asigurîndu-se regenerarea continuă a catalizatorilor prin evacuarea celor uzați și introducerea unor catalizatori noi fără oprirea instalației. În aceste condiții se vor crea posibilități de operare a instalației mult mai severe pe perioade de timp îndelungate. Chiar instalațiile de reformare dotate cu sisteme semiregenerative de catalizatori pot fi trecute pe regenerarea continuă, în cazul în care apar necesare condiții de lucru severe. Îmbunătățirea calității benzinelor se va face pe scară largă și prin hidrocracarea selectivă a normal-parafinelor.
În ceea ce privește prelucrarea reziduurilor fluide din rafinării se apreciază că în anii viitori în afara procedeelor de floculare sau de flotare cu aer urmate de tratamente biologice, se prevăd noi tratamente ca: filtrare, adsorbție pe cărbune activ, ozonizare, trecere prin coloane schimbătoare de ioni, osmoză inversă sau clorurare. Se apreciază că unele rafinării vor evacua deșeurile în aer, după ardere întrucît implică mai puține cheltuieli în investiții cu instalațiile de epurare și cu exploatarea acestora.
Pentru reducerea răspîndirii mirosului de produse petroliere în mediul înconjurător, toate parcurile de rezervoare trebuie echipate cu instalații de recuperarea vaporilor.

Chem. Week nr. 21/1975
Hydroc. Proc. 5/1975.

tehnico-științifice

Procedeu pentru fabricarea hidrochinonei

Societatea niponă Upjohn a pus la punct a nouă sinteză a hidrochinonei — un produs utilizat în industria fotografică, ca developant sau ca antioxidant pentru cauciuc și materiale plastice. Se afirmă că noul procedeu este mai economic, duce la obținerea de produse intermediare valoroase și se reduce poluarea. Materiile prime necesare sînt fenolul și acetona. Prima fază a procedeului implică o reacție suplimentară, catalizată de acidul clorhidric, pentru a se obține bisfenolul A, care este folosit la fabricarea rășinilor epoxi. Bisfenolul A este apoi scindat, cu ajutorul unui catalizator nedivulgat, în două produse, și anume: 4-izopropenilfenol și fenol. Fenolul se recirculă la faza de obținere a bisfenolului A, iar 4-izopropenilfenolul este tratat cu un agent oxidant special, care nu a fost dat publicității, ce îl convertește în hidrochinonă și acetonă. Acetona este reciclată, pentru ca împreună cu fenolul să dea bisfenolul A.

Se afirmă că noul procedeu prezintă cîteva avantaje esențiale față de metodele aplicate curent, care au dezavantajul că prin ele se produc în același timp o serie de produse adiacente, greu reciclabile, cum sînt: sulfatul de amoniu și sulfatul de mangan. Întrucît după noua sinteză produsele secundare sînt în întregime reciclabile, eficiența economică este ridicată.
Deși procedeul japonez este cel mai recent, au mai apărut și alte metode de sinteză a hidrochinonei. Una dintre acestea folosește ca materie primă benzenul și propilena. După acest procedeu, pe care firma Goodyear îl aplică într-o instalație industrială la Bayport — Texas, în prima fază se realizează alchilarea benzenului cu propilena, cînd se obțin doi izomeri ai diizopropilenbenzenului.
Izomerul para- se separă prin fracționare, iar izomerul meta-se recirculă pentru a se obține mai mult para. În continuare, — diizopropilbenzenul reacționează cu oxigenul pur pentru a da produsul intermediar, dihidroperoxidul de diizopropilbenzen. Printr-o reașezare a moleculei cu ajutorul unui catalizator acid, rezultă hidrochinona și acetona.
Prima societate care a aplicat industrial acest procedeu este Signal Che. Co., într-o instalație construită la Bayport. De asemenea, societatea niponă Mitsui Petrochemical Industries are în funcțiune o fabrică în insula Honshu, care lucrează după această metodă.

O nouă cale de fabricare a aluminei

Societatea franceză Aluminium Péchiney și Aluminium Co. din Canada studiază în comun un procedeu nou de fabricare a aluminei, folosind alte materii prime decît bauxita, de exemplu, argile și caolin.
În acest scop, la Marsilia a început construirea unei instalații-pilot cu o capacitate de 20 t/zi alumină de mare puritate, în care să stabilească viabilitatea comercială a așa-numitului procedeu „H — PLUS", care folosește pentru atacul materiei prime fie acidul sulfuric, fie acidul clorhidric. Investițiile și costurile de operare pe întreaga perioadă de cercetare sînt estimate la 20 mil. dolari. Se apreciază că pe baza datelor obținute se va putea realiza pînă în 1979 o instalație industrială de mare capacitate.

Un nou îngrășămînt fosfatic

Pe terenurile agricole din Australia a fost experimentat cu succes un nou îngrășămînt fosfatic, care se obține ușor și economic și care a dat rezultate mult mai bune, în comparație cu superfosfatul simplu. Este vorba despre un amestec format din rocă fosfatică, sulf și o bacterie adecvată pentru clima umedă tropicală. După aplicare, bacteriile transformă sulful în acid sulfuric, care solubilizează roca fosfatică, făcînd-o accesibilă plantelor.
Organizația de cercetări științifice și industriale a Commonwealth-ului (C S I R O), pe baza calculelor făcute, arată că costurile de producție în cazul noului îngrășămînt sînt cu două treimi mai mici decît cele pentru superfosfatul simplu.

Ecuație zecimală pentru "vederea" atomului

Un matematician din cadrul Centrului de cercetări „I.B.M." din Yorktown Heights, de lîngă New York, a elaborat o tehnică nouă, care constă în „a vedea" modul cum este dispus fiecare atom în structura proteinelor sau în alte produse cu moleculă mare. Această tehnică, care se poate aplica la faza finală a analizei cristalografice cu raze X, permite obținerea rezultatelor în cîteva ore, spre deosebire de metodele tradiționale, care necesită ani de muncă. Molecula studiată a fost aceea a Rubredossinei, o proteină izolată din Clostridium Pasteurianum. Punctul de plecare pentru elaborarea structurii moleculei îl constituie harta densității electronice a acesteia, realizată prin difracție cu raze X. Această hartă reprezintă o „fotografie" a moleculei mărită foarte mult. Pe aceasta se disting punctele avînd o distanță între ele de 2,5 Å, dar nu se „vede" fiecare atom, lucru posibil printr-o „mărire" ulterioară, care permite distingerea punctelor separate la un interval de 1,5 Å, ceea ce reprezintă distanța medie dintre centrele a doi atomi vecini.
Noua tehnică permite găsirea unei soluții care evită utilizarea unuia dintre cele mai mari sisteme matematice care include 10 000 ecuații cu circa 5 000 necunoscute. Trasarea hartei moleculei permite localizarea și identificarea a circa 400 de atomi din 424 cît compun proteina, mai puțin cei de hidrogen. Timpul de calcul necesar pentru o asemenea determinare este de 15 ore, în timp ce pentru un studiu analog s-au consumat la Universitatea Seattle din Washington circa 4 ani/om.

Energia atomică pentru producția oțelului

În cadrul unei consfătuiri ținute la San Francisco de către Asociația inginerilor din Industria oțelului, directorul societății Bethlehem Steel a afirmat că în următorii 15—20 ani reactoarele nucleare pot furniza căldura necesară producerii oțelului, eliminîndu-se astfel poluarea de către cuptoarele cu cocs, conservîndu-se în același timp combustibilii fosili. Reactoarele nucleare generează energia electrică și căldura gazelor reducătoare necesare în procesul de reducere directă. În acest caz, procesul de fabricație constă în reducerea minereului de fier, fără topire, la fier spongios. Acesta din urmă este apoi topit și rafinat în oțel, produs finit, într-un cuptor electric.
Dacă acest procedeu se va aplica la scară industrială, reactoarele nucleare vor fi deosebit de utile, furnizînd electricitatea și căldura necesară oțelăriilor.
S-a anunțat, de asemenea, că și General Atomic Corp. lucrează la elaborarea unui proces care are în vedere utilizarea energiei nucleare în industria oțelului.
(CHEM. WEEK, 4 decembrie 1974, pag. 43).

Zaharina și ciclamatul nu sînt toxice

În ultimul timp, o serie de cercetători, administrînd doze mari de zaharină sau de ciclamat unor animale de laborator au descoperit apariția la aceștia a unor cancere la vezica urinară. În urma acestor sesizări, Academia Națională de Științe din SUA, a inițiat un amplu program de cercetări, pe baza cărora s-a tras concluzia că aceste produse nu prezintă pericol în utilizare.
Cu prilejul analizei rezultatelor obținute ca urmare a cercetărilor efectuate, s-a subliniat faptul că, contrar unor opinii existente în cercuri largi ale populației, zaharina sau alți agenți de îndulcire contribuie la combaterea obezității, a diabetului sau a tulburărilor coronariene; toți agenții înlocuitori ai zahărului nu au acest efect. Singurul efect verificat este scăderea procentului de carii dentare. Administrația pentru alimente și Medicamente (FDA) recomandă ca doză maximă ce poate fi administrată zilnic în cazul zaharinei 1 g/zi, respectiv 15 mg/kilocorp/zi.
În Anglia, Asociația Britanică de cercetări biologice industriale a susținut două lucrări prin care a demonstrat lipsa de toxicitate a zaharinei. Din aceste studii a rezultat că apariția cancerului la vezica urinară este mai frecventă la fumătorii de țigări de foi, decît la diabeticii care au consumat zaharină vreme îndelungată.
De asemenea s-a relevat faptul că studiile din care a rezultat apariția de cancer la șoarecii de laborator s-au referit la administrarea unei cantități de zaharină reprezentînd 5% din alimentația dată. Se presupune că, în aceste condiții, cancerul ar fi putut fi determinat fie de o modificare fiziologică, ca urmare a dozei mari de zaharină, fie de intoxicări cu orto-toluensulfonamidă, care apare ca subprodus în vechile tehnologii de fabricare a zaharinei, care foloseau o materie primă toluenul.
Or, în prezent, în S.U.A., unde s-au emis aceste ipoteze, un om consumă în medie 30 mg zaharină/zi, ceea ce reprezintă maximum 0,02% din hrana consumată zilnic, față de 5% cît s-a administrat animalelor în laborator: deci, un om consumă o cantitate de 390 de ori mai mică.
În cazul zaharinei, și alți cercetători sînt de părere că produsul, eliminîndu-se integral, nu prezintă toxicitate, singura obligație a producătorilor fiind aceea de a reduce la minimum conținutul în ortotoluensulfonamidă. În acest scop, compania Sherwin-Williams, singura

producătoare de zaharină din S.U.A., a analizat zaharina produsă pornind de la toluen, și a găsit pînă la 118 p.p.m. *o*-toluensulfonamidă. Pentru eliminarea pericolului pe care îl prezintă, s-a înlocuit toluenul cu anhidridă ftalică, ajungîndu-se astfel la un conținut de sulfonamidă în produsul finit de numai 1—3 p.p.m. În ceea ce privește ciclamatul, pe baza a 20 de studii încheiate în anul trecut, Organizația Mondială a Sănătății a tras concluzia că acesta nu este cancerigen și, ca urmare, compania nord-americană Abbott a lansat din nou pe piață acest produs.

Al treilea înlocuitor de zahăr mult studiat în ultimul timp din punctul de vedere al toxicității este aspartamul, un produs rezultat din combinarea a doi aminoacizi, și anume; fenilalanina și acidul aspartic. Aspartamul este de 200 de ori mai dulce decît zahărul și se preconizează utilizarea lui în băuturi, prăjituri și mîncăruri. Experiențele s-au făcut pe loturi mari de animale și pe perioade îndelungate, precum și pe 600 de cazuri clinice. Cercetările efectuate, însă, la Universitatea din Washington în legătură cu folosirea aspartamului ca agent de îndulcire a alimentelor concentrate aromatizate cu glutamat monosodic au dus la concluzia că, în doze extrem de mari, glutamații au efecte neurotoxice. Limita la care apar astfel de efecte pe animale nu poate fi luată în considerație în alimentația umană, așa încît astfel de pericole se pare că nu pot apărea.

C.E.N. nr. 14/1975

Un nou procedeu pentru obținerea aluminiului din minereuri sărace

Condițiile noi create în ultimii ani pe plan mondial, determinate de creșterea prețului țițeiului și de influența acestuia asupra creșterii prețului energiei și al transportului, au generat noi orientări în industria de aluminiu. În prezent, marile concerne producătoare de aluminiu efectuează ample cercetări pentru a înlocui cele două procedee convenționale, și anume procedeul Bayer de extracție a aluminei din bauxită și procedeul Hall, de obținere a aluminiului din alumină. Nici una dintre variantele preconizate nu au ajuns în faza de a fi industrializate pe scară largă, însă toate procedeele noi s-au orientat atît spre valorificarea unor minereuri mai sărace în Al_2O_3, cît și spre înlocuirea electrolizei aluminei cu alte procese, care implică un consum de energie mai redus. De asemenea s-a avut în vedere și găsirea unor procedee care să elimine cantități mai mici de noxe și agenți poluanți în mediul înconjurător.

În prezent, în S.U.A. și în Franța se construiesc instalații-pilot pentru experimentarea noilor procedee. Printre acestea figurează și procedeul H^+, elaborat de compania franceză Pechiney în colaborare cu compania canadiană Alcan Aluminium, pentru care au apărut noi detalii în literatura de specialitate. Acest procedeu permite separarea aluminei din bauxite sărace prin dizolvarea selectivă a acesteia cu acid sulfuric și purificarea lui cu acid clorhidric. Se afirmă că prin folosirea noului procedeu se lărgește considerabil baza de materii prime, argilele ordinare devenind minereuri. În această categorie intră roci cu un conținut ridicat de bioxid de siliciu (40—60%), cu un conținut redus de alumină (15—35%) și cu un grad ridicat de impurități de tipul oxidului de fier (1—10%). De asemenea spre deosebire de procedeul Bayer, noul procedeu permite și valorificarea unui oxid de aluminiu, care este legat chimic de bioxidul de siliciu sub formă de silicați. Ruperea legăturii chimice dintre alumină și silice implică un consum mare de acizi. Dintre acizii: sulfuric, sulfuros, clorhidric și azotic s-a ales cel mai avantajos acid din punct de vedere economic. Din cercetările efectuate la scară de laborator a rezultat că nici unul dintre cei patru acizi menționați nu dă singur rezultate satisfăcătoare, cele mai bune rezultate obținîndu-se prin folosirea acidului sulfuric și a acidului clorhidric. Acidul sulfuric este primul folosit la atacul rocilor. Motivul principal pentru care grupul Pechiney-Aluminium a ales acest acid a fost prețul lui relativ redus și volatilitatea mică, care permite utilizarea lui la temperaturi și concentrații ridicate.

Acidul sulfuric dizolvă alumina cu formare de sulfat de aluminiu. Din datele experimentale rezultă că acidul sulfuric este singurul care poate dizolva alumina fără o calcinare prealabilă și fără presiune. Sulfatul de aluminiu rezultat este supus cristalizării, obținîndu-se însă un cristal cu o puritate mediocră și, prin urmare, și o alumină de aceeași calitate. Pe de altă parte, obținerea aluminei prin calcinarea sulfatului de aluminiu implică consum mare de energie și creează o problemă în ceea ce privește poluarea mediului înconjurător. De aceea, grupul Pechiney-Aluminium a recurs la următoarea variantă: după atacul cu acid sulfuric și separarea sulfatului de aluminiu, soluția de sulfat de aluminiu este tratată cu acid clorhidric, cu formare de clorură de aluminiu care cristalizează sub formă de hexahidrat. În aceste condiții, în mod practic toate impuritățile rămîn în soluție. Cristalele formate sînt separate și supuse unui proces de piroliză, din care se obține o alumină de mare puritate și cu o mărime a particulelor controlată. Autorii procedeului consideră că atît puritatea, cît și mărimea granulelor în cazul procedeului H^+ sînt superioare aluminei obținute prin procedeul Bayer.

C E N Nr. 14/1975

· cooperare - dezvoltare

★

La Orenburg — U.R.S.S. a intrat în funcțiune, cu trei luni înainte de termen, o nouă instalație pentru desulfurizarea gazelor, proiectată și construită în colaborare de către Gexa (Technil) S N P A. Fabrica are o capacitate totală de 17 000 mil. N m^3/an, cu posibilitatea de a manipula anual 650 000 t sulf sub formă lichidă sau solidă. Această instalație face parte din programul adoptat recent în U.R.S.S de a exploata zăcămintele sale de gaze naturale.

★

În Uniunea Sovietică, în cadrul Combinatului de la Navoi — Uzbekistan, a început producția la scară industrială a polifosfiților de amoniu. Se scontează că noul tip de îngrășămînt dă un spor de producție de 10% în comparație cu îngrășămintele obișnuite.

★

În Polonia, la Grzybow, este în curs de montaj o instalație pentru producerea anuală a 200 000 t sulfură de carbon. O mare parte din utilaje se importă din Franța.

Darea în funcțiune este planificată pentru trimestrul al treilea al anului 1977. O mare parte din produsul finit se va exporta într-o serie de țări socialiste.

★

Pe baza prospecțiunilor geologice efectuate în anul 1974, în Polonia au fost descoperite în regiunea Rzeszow noi zăcăminte de sulf. În momentul de față, producția anuală de sulf a acestei țări este de 4,5 mil.t.

Odată cu exploatarea noului zăcămînt, capacitatea de producție va ajunge în 1976—1977 la circa 6 mil.t sulf. Pentru extragerea sulfului se aplică procedeul Frasch.

★

În S.U.A., la Texas — City, Societatea Amoco Chemicals Corp. construiește, pe bază de contract cu Badger Co., o instalație pentru producerea anuală a 50 000 t *m*-xilen. Intrarea în funcțiune va avea loc

n anul 1976. Pentru separarea amestecului de xileni s-a adoptat procedeul japonez Mitsubishi Gas Chem. Aceasta este cea de-a treia unitate care va lucra după acest procedeu. Prima este în funcțiune la Mizushima — Japonia și cea de-a doua la Seras Chemica în Sardinia.

★

Societatea americană Kerr — McGee Chemical Corp. a planificat realizarea în cadrul complexului de la Mobile — Alabama a noi instalații pentru producerea pigmenților. Este vorba de o fabrică de bioxid de titan de 50 000 t/an și alta de prelucrare a ilmenitei în rutil sintetic, cu o capacitate anuală de 110 000 t. Bioxidul de titan se va fabrica pe linia ataculuí cu acid clorhidric, societatea respectivă mai avînd în funcțiune două instalații asemănătoare.
Ambele proiecte urmează să fie terminate la jumătatea anului 1976.

★

Pentru a face față necesarului mereu crescînd de hidrosulfit de sodiu, societatea americană Olin Corp. a anunțat că își va dubla capacitatea de producție. Produsul va fi comercializat sub două denumiri și anume Reductone — un agent solid pentru reducere și Hydrolin — o soluție pentru albire, ambele corespunzînd standardelor în vigoare privind protecția mediului înconjurător.

★

BASF — Canada a anunțat că va mări capacitatea de producție a instalației de anhidridă ftalică de la Cornwall — Ontario de la 20 000 la 40 000 t/an. Investițiile necesare pentru dezvoltare sînt de 5 mil. dolari canadieni. Darea în funcțiune este planificată pentru primul trimestru al anului 1976.

★

Guvernul Republicii Federale Germania a alocat un fond de 3 mil.D.M. pentru programul internațional de cercetare privind utilizarea îngrășămintelor cu azot. O atenție deosebită se va da constatării efectului nociv pe care aceste îngrășăminte îl pot avea asupra pînzei de apă freatică și asupra materiilor prime pentru hrană.
Ca un corolar al acestor investigații privind efectele secundare ale utilizării îngrășămintelor cu azot, va rezulta și doza optimă de aplicare.
Acest program de cercetare, ce se va extinde pe o perioadă de 5 ani, a apărut ca necesar în urma tendinței de a utiliza aceste îngrășăminte în cantități mereu crescînde.

★

La Moerdijk — Olanda, firma Shell — Nederland Chemie construiește o nouă instalație pentru producerea monomerului Veo Ve. Instalației va avea o capacitate de 20 000 t/an și urmează să fie gata pînă la începutul anului 1976. În țară există în funcțiune o instalație analogă, la Pernis.
Monomerul Veo Ve este o materie primă importantă pentru industria polimerilor, în special pentru producerea fixatorilor necesari culorilor, adezivilor, lacurilor pentru hîrtie, și a celor din industria textilă.

★

Societatea Monsanto a anunțat că a început construirea, în apropiere de Ruabon, a unei fabrici care să producă N-tiociclohexilftalimida, un nou compus organic care s-a dovedit a fi extrem de eficace ca inhibitor de vulcanizare. Produsul, denumit Santogar P V I, a fost lansat pe piața europeană în 1970 și s-a impus rapid. Acesta întîrzie începerea reacției de vulcanizare a cauciucului, fără a influența, însă, viteza de reacție și fără a modifica proprietățile finale ale produsului vulcanizat. Instalația va intra în funcțiune în acest an și va costa 4 mil. dolari.

★

În Portugalia, în zona industrială Sines, se construiesc o mare rafinărie cu o capacitate anuală de prelucrare de 10 mil.t petrol brut și un complex petrochimic.
În cadrul acestuia se realizează o fabrică de amoniac de 272 000 t N/an și alta de uree cu o capacitate de 152 000 t/an.

★

Pentru a realiza proiectul privind construirea combinatului de îngrășăminte de la Hazara — Pakistan, Societatea Sarhad Development Authority a contractat cu firme din Anglia, Belgia, Japonia și Republica Federală Germania utilaje în valoare de 240 mil.Rs. Proiectul prevede exploatarea zăcămintelor de rocă fosforică din acea zonă, precum și construirea unei fabrici de acid sulfuric cu o capacitate anuală de 240 000 t/an și a alteia de acid fosforic de 80 000 t/an P_2O_5
Probabil sulful necesar se va importa din regiunea Golfului Persic, în momentul de față Pakistanul nedispunînd de rezerve exploatabile de sulf sau pirită.
Utilizarea gipsului pentru fabricarea acidului sulfuric nu este avantajoasă economic, în condițiile respective.

★

El Salvador, o țară cu tradiție în ceea ce privește importul și consumul de sulfat de amoniu, a anunțat că va mări capacitatea de producție a instalațiilor de acid sulfuric și de sulfat de amoniu din cadrul Complexului de la Acajutla.
Totalul investițiilor necesare pentru această dezvoltare este de 22,4 mil. coloni și urmează să se finalizeze la sfîrșitul anului 1976.
În prezent, în cadrul complexului amintit se fabrică 17 000 t/an acid sulfuric, folosind ca materie primă sulful.
Importul de sulfat de amoniu a fost în 1973—1974 de 170 000 t.

★

S-a anunțat că la începutul acestui an a intrat în funcțiune la Kalbo — Olanda o instalație pentru fabricarea acceleratorilor de vulcanizare, cu o capacitate anuală de 24 000 t. Produsul se fabrică pentru prima dată sub formă de granule fine și se ambalează în saci de polietilenă, avînd o greutate de 10 kg.
Pînă la sfîrșitul anului 1975, firma Bayer va investi circa 130 mil.DM pentru fabricarea acceleratorilor de vulcanizare și a produselor care să reducă îmbătrînirea cauciucului.

din țările socialiste

Dezvoltarea industriei chimice din Uniunea Sovietică

În primul trimestru al anului 1975, volumul producției globale a industriei chimice sovietice a marcat o creștere de 12%, în comparație cu primul trimestru al anului 1974. În această perioadă, producția de îngrășăminte chimice a marcat o creștere de 14%, atingînd în primul trimestru al anului 1975 21,8 mil. t, iar cea de antidăunători o creștere de 21%, atingînd 111 000 t.
Producția de carbonat de sodiu a atins în primul trimestru al anului 1975 1,2 mil. t, marcînd o creștere de 9% față de aceeași perioadă a anului 1974, iar cea de hidroxid de sodiu a atins 573 000 t, marcînd o creștere de 7%. Producția de acid sulfuric a atins 45 mil. t, marcînd o creștere de 11%. Creșteri importante de producție s-au realizat și în industria petrochimică, atît pe linia extracției de materii prime, cît și pe linia valorificării acestora în produse petrochimice. Astfel, în primul trimestru al anului 1975, producția de gaze naturale a crescut cu 11% ajungînd la 71,3 miliarde m^3, iar cea de țiței a crescut cu 7%, ajungînd 118 mil. t. Producția de materiale plastice și de rășini sintetice a crescut cu 12%, ajungînd 688 000 t, iar cea de fire și fibre chimice a crescut cu 6%, ajungînd la 236 000 t. Producția de detergenți sintetici a crescut cu 10%, ajungînd la 186 000 t.
Cea mai mare contribuție la sporurile de producție realizate în primul semestru al anului 1975 le-au adus combinatele chimice de la Voskresensk, Novomoskovsk, Polotsk și Barnaul.
De asemenea au contribuit în mare măsură noile instalații puse în funcțiune. Pentru realizarea acestora, Uniunea Sovietică a importat utilaje și echipamente în valoare de 174 mil. ruble.
Importul principalelor produse chimice în Uniunea Sovietică în cursul anului 1974 a atins următoarele niveluri: carbonat și hidroxid de sodiu 668 000 t, antidăunători 42 000 t, cauciuc natural 315 000 t și cauciuc sintetic 36 000 t. Volumul exportului de produse chimice din U.R.S.S. a atins în anul 1974 382 mil. ruble. Produsele cu ponderea cea mai mare au fost sărurile de potasiu (127 mil. ruble), îngrășămintele fosfatice (44,5 mil. ruble), îngrășămintele cu azot (13 mil. ruble) și cauciucul sintetic (36 mil. ruble). Alte produse cu pondere importantă în exportul de produse chimice al Uniunii Sovietice pe anul 1974 sînt materialele plastice, rășinile sintetice, precum și lacurile și vopselele.

E C N Nr. 684, 685/1975

Producția de fibre sintetice

Dezvoltări importante în industria fibrelor sintetice s-au obținut în Uniunea Sovietică, la combinatul de fibre sintetice de la Moghilev. Astfel în anul 1974 a fost pusă în funcțiune o instalație de fibre poliesterice care a produs 54 000 t, respectiv cu 4 000 t. mai mult decît capacitatea proiectată. Se prevede că în acest an această instalație să producă 58 000 t, iar după punerea în funcțiune a unei a doua instalații producția de fibre poliesterice de pe această platformă să atingă 140 000 t/an. Pentru această a doua instalație firma vest-germană Uhde livrează o linie de fibre poliesterice de 50 000 t/an și o linie de fire de 18 000 t/an. Cele două materii prime, dimetiltereftalatul și etilenglicolul, se vor produce prin procedeul Hoechst. Punerea în funcțiune a acestor instalații este prevăzută pentru anul 1976.
La sfîrșitul acestui an producția de fibre sintetice din totalul producției sovietice de fibre chimice va reprezenta 41%. Pe linia dezvoltării fibrelor poliacrilonitrilice, Uniunea Sovietică a contractat cu firma japoneză Asahi o instalație de 11 000 t/an. Instalațiile anterioare de fibre poliacrilonitrilice au fost construite cu firma britanică Courtaulds, pentru o linie de 25 000 t/an, pusă în funcțiune în 1972, și cu firma japoneză Kanegafuchi, pentru o instalație de 10 000 t/an.

Dezvoltarea industriei chimice în R. P. Polonă

În anul 1974, industria chimică poloneză a cunoscut no dezvoltări. Astfel, producția de acid sulfuric a crescut cu 13,9% față de anul 1973, respectiv de la 2 914 000 la 3 319 000 t, iar cea de materiale plastice cu 19%, respectiv de la 333 000 la 396 400 t. În aceeași perioadă, producția de cauciuc sintetic a crescut, cu 7,1%, respectiv de la 93 800 la 100 500 t, iar cea de fibre chimice cu 10,3%, respectiv, de la 178 000 t la 196 300 t. Dintre acestea, producția de fibre sintetice a crescut cu 19,8%, de la 80 400 t în 1973, la 96 300 t în 1974. Producția industriei de medicamente a crescut în aceeași perioadă cu 18,6%.

Chem. Ind. 4/75

Producția de fibre chimice

Industria chimică poloneză deține nouă unități pentru fabricarea fibrelor chimice, și anume:
— patru mari întreprinderi pentru fabricarea viscozei, amplasate la Tomaszov Mazowiecki, la Chodacov, la Wroclaw și la Szczecin; două întreprinderi, ce produc viscoză și fibre sintetice, amplasate la Jelenia Gora și la Lodz; trei întreprinderi amplasate la Gorzow Wielkopolski, la Torun și la Pila, și profilate pe producție de fibre sintetice. În anul 1974, aceste întreprinderi au atins o producție totală de 196 300 t, în ele lucrînd aproximativ 36 000 de muncitori.
Pentru cincinalul următor se prevede o importantă dezvoltare a producției de fibre sintetice, care urmează să crească de la 126 000 t în 1975, la 255 000 t în anul 1980. Pentru realizarea acestei dezvoltări s-au prevăzut investiții în valoare de 35 miliarde zloți.
Producția de fibre pe bază de caseină, denumite Wipolan, urmează să fie sistată în cursul acestui an, iar producția de celofibre va scădea de la 99 000 t în anul 1975, la 72 000 t în anul 1950.
Dinamica producției de fibre chimice pe perioada 1960—1980, în mii t, este redată în tabelul 1.

Tabelul 1

Tipul fibrei	Anul			
	1960	1970	1975	1980
Celulozice	69,8	80,6	99	72
Poliamidice	—	21,5	55,5	80
Poliesterice	—	20,2	56,0	145
Polinitrilacrilice	—	10,2	12	18
Poliuretanice	—	—	0,2	2,0
Polipropilenice	—	—	0,5	10
Total fibre sintetice	4,5	53,8	126,0	255,0
Total fibre chimice	77,8	138,1	225,0	327,0

După cum rezultă din tabel, pînă la nivelul anului 1975, primul loc în producția de fibre sintetice îl ocupă fibrele poliamidice, al căror volum de producție începe să fie depășit de cel al fibrelor poliesterice abia din acest an. În Polonia, producția de fibre poliamidice, cunoscute sub denumirea comercială de Stilon, a început din anul 1949, pe bază de caprolactamă importată. În anul 1958, prin punerea în funcțiune în cadrul Combinatului de îngrășăminte chimice de la Tarnow a unei instalații de caprolactamă, ce folosea ca materie primă fenolul realizat la Combinatul Chimic de la Oswiecin, și care dispunea inițial de o capacitate de producție de 4 000 t/an caprolactamă, a fost posibilă creșterea producției de fibre poliamidice de la 500 t în, 1955, la 2 200 t în 1958.

În 1960 s-a ajuns la 4500 t. În anii următori, producția de fibre poliamidice a crescut în mod spectaculos. La Gorzow pe baza licenței cumpărate de la firma italiană Snia-Viscosa, s-a construit o instalație de fire și fibre poliamidice care a intrat în funcțiune în anul 1970, cu o capacitate de producție de 14 000 t/an rețele cord și 3000 t fire. În anul 1972, firma japoneză Mitsui a contractat livrarea unei instalații de fibre poliamidice pe baza procedeului Toray, cu o capacitate de producție de 24 000 t/an, și cu punere în funcțiune în anul 1975, firma Snia Viscosa a contractat livrarea unei instalații de rețele cord, care a fost pusă în funcțiune la Gorzow, iar firma vest-germană Zimmer a contractat livrarea unei instalații de 5 000 t/an fibre poliamidice pentru covoare, pe baza procedeului Union Carbide Canada, care urmează a fi pusă în funcțiune în acest an. După punerea în funcțiune a acestor instalații, Combinatul de la Gorzow va dispune de o capacitate de producție de 72 000 t/an fire și fibre poliamidice, din care 22 000 t/an filamente. Paralel cu dezvoltarea producției de fibre poliamidice s-a dezvoltat și producția de caprolactamă prin creșterea capacității uzinei de la Tarnow, de la 35 000 la 53 000 t/an caprolactamă, și prin construirea la Pulawi a unei noi instalații, cu o capacitate de producție de 50 000 t/an care va fi pusă în funcțiune în acest an.

Dacă în actualul plan cincinal dezvoltarea producției de fibre sintetice în Polonia s-a axat în principal pe fibrele poliamidice, în cincinalul care urmează dezvoltarea producției de fibre sintetice se va axa în principal pe fibrele poliesterice, nivelul producției acestora în anul 1980 urmînd a fi de 145 000 t/an față de 80 000 t/an poliamide.

Producția de fibre poliesterice a început în Polonia în anul 1965, prin construirea la Torun a unei instalații, cu o capacitate de producție inițială de 7 000 t/an. Ulterior, capacitatea de producție a fost extinsă la 23 000 t/an, iar în anul 1975 se prevede o nouă extindere ce va asigura o capacitate de producție de 60 000 t/an. Aceste fibre, cunoscute sub denumirea comercială de Elana și destinate industriei textile, sînt realizate după procedeul britanic ICI. Paralel s-a dezvoltat și producția de fibre poliesterice tehnice lansate pe piață sub denumirea de Torlen. Materia primă de bază pentru realizarea fibrelor poliesterice, dimetiltereftalatul, a, început să fie produsă la Combinatul chimic de la Blachownia pe baza unui procedeu propriu. În anul 1967, firma vest-germană Krupp a contractat livrarea unei instalații de dimetiltereftalat cu o capacitate de producție de 15 000 t/an, care a fost pusă în funcțiune la Torun, în 1970. Instalația folosește procedeul Witten. Pe baza aceluiași procedeu a mai fost construită o instalație cu o capacitate de producție de 60 000 t/an. În afară de Torun, fibre poliesterice se mai produc și la fabrica Cel-Viscoza de la Jelenia Gora, unde, din anul 1970, se obțin și mici cantități de fibre poliuretanice, sub denumirea de Elaston. Se prevede ca producția acestora din urmă să crească pînă în anul 1980 la 2 000 t/an. Cea de-a treia instalație de fibre poliesterice, livrată de un consorțiu japonez, este amplasată la Pila. Valoarea importului pentru această instalație atinge 230 mil. zloți devize.

Producția de fibre poliacrilonitrilice cunoaște o dinamică mai lentă, volumul acesteia crescînd de la 12 000 t/an în 1975 la 18 000 t/an în 1980, în timp ce necesarul crește de la 25 000 t în 1975, la 55 000 t în 1980. Această dinamică este determinată de specializarea Poloniei, în cadrul țărilor membre CAER, în fibre poliamidice și poliesterice. Astfel, în anul 1971, între Polonia și Ungaria a intervenit un contract de cooperare prin care Polonia livrează Ungariei fibre poliesterice și primește de la aceasta fibre poliacrilonitrilice. În anul 1974, între cele două țări s-au încheiat contracte de cooperare pe termen lung, pe baza cărora, la nivelul anului 1980, Polonia va livra circa 10 000 t fibre poliesterice Ungariei, care va da în schimb o cantitate echivalentă de fibre poliacrilonitrilice.

Producția poloneză de fibre poliacrilonitrilice a început în jurul anului 1960, într-o instalație experimentală, sub denumirea de Anilana. În 1962 a început construcția unei instalații de 12 000 t/an la Lodz, care a fost pusă în funcțiune în anul 1965. Instalația a fost achiziționată de la firma britanică Courtaulds. Inițial acrilonitrilul a fost importat din Japonia. Ulterior la Tarnow a fost pusă în funcțiune o instalație de acrilonitril cu o capacitate de 10 000 t/an pe baza procedeului francez Ugine. Uzina Anilana de la Lodz, care fabrică, în afară de fibre acrilice și viscoză, și fibre din caseină, își încetează producția de fibre din caseină în acest an.

Producția de fibre polipropilenice a început la sfîrșitul anului 1972 la fabrica de fibre chimice Wiskord in Szczecin. În acest an producția va atinge 500 t.

Propilena este produsă la Complexul petrochimic de la Plock, într-o instalație de piroliză cu o capacitate de producție de 30 000 t/an propilenă, construită de un grup de firme japoneze. În cincinalul următor, fibrele celulozice vor scădea ca nivel de producție atît ca pondere, cît și ca valoare absolută. Singurele fibre celulozice de perspectivă sînt cele polinozice, pentru care în anul 1967 s-a contractat o instalație de 9 000 t/an cu un grup de firme japoneze. Instalația a fost pusă în funcțiune în 1972 la Tomaszow Mazowiecki. O altă instalație de 5 000 t/an fibre polinozice, lansate sub denumirea de Wiskona, a fost pusă în funcțiune tot în anul 1972.

Chemische Ind. 4/75

Perspective în consumul de fibre sintetice în R.S. Cehoslovacă

Pe baza planului de dezvoltare a economiei cehoslovace, în perioada 1975—1985 se va da o mare dezvoltare capacităților de producție în domeniul fibrelor chimice, pentru ca ponderea acestora în industria textilă să atingă la sfîrșitul intervalului ponderea pe care o ocupă în țările cu o industrie chimică dezvoltată. Luînd ca bază nivelul producției de fibre sintetice din anul 1970 (100) în anul 1985 producția de fibre sintetice va atinge 224%. Dintre acestea, fibrele polipropilenice vor atinge indicele de 560, cele poliesterice 445, iar cele poliamidice continue 174 și, respectiv, cele poliamidice discontinue 185. În ceea ce privește structura consumului de fibre pentru industria textilă cehoslovacă, în perioada 1975—1985 aceasta este următoarea:

	1975	1980	1985
Total fibre textile din care	100	100	100
Fibre naturale	52	44	40
— bumbac	43	36	32
— lînă	9	8	8
Fibre chimice	48	56	60
—			
— celulozice	25	25	25
— sintetice	23	31	35

(Eildienst 62/75)

* * *

documentare

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

O nouă metodă vizuală izotermică pentru determinarea solubilității în leșiile de cristalizare. A fost elaborată o nouă metodă care permite determinarea rapidă a cantității totale de săruri dizolvate din sistemele policomponente de săruri, într-un larg interval de temperaturi. Metoda se bazează pe cercetarea microscopică a soluțiilor supuse la un anumit grad de iluminare. Rezultatele obținute sînt comparabile prin precizia lor cu cele date de analiza chimică a sistemelor policomponente. Aplicabilitatea noului procedeu a fost verificată prin determinarea conținutului de săruri al fazelor lichide ale sistemelor

$NaCl\text{-}Na_2SO\text{-}MgSO_4\text{-}H_2O$, la 55°C, și

$NaCl\text{-}Na_2CO_3\text{-}Na_2SO_4\text{-}H_2O$, la 25°C.

Eysseltova, J. și Ebert, M., Chem. Prům., **25**, nr. 4, april. 1975, p. 185—187.

O metodă nomografică de determinare a numărului de ordine real al ecranelor din polimeri. Ecranele din polimeri, care se folosesc în mod curent pentru protecția biologică la iradiații, au o compoziție complexă, iar calculul numărului de ordine real, Z_{ef}, folosind sistemele de ecuații cunoscute, implică un consum mare de timp. Pentru a simplifica acest calcul au fost construite patru nomograme, din care una cu puncte echidistante, una cu puncte egalizate și una compusă cu raportor triunghiular. Cu ajutorul acestora, valoarea Z_{ef} poate fi determinată rapid, indiferent de numărul de componente. Eroarea relativă a determinării nu depășește 4,5%, iar eroarea medie pătratică este de $\pm 2{,}4$, ceea ce reprezintă o precizie suficientă pentru cazurile practice.

Penkov, G. S., Denev, G. D. și Velikov, Z. P., Him. i Ind. **47**, nr. 3, mart. 1975, p. 112—117.

Metode pentru determinarea stabilității catalizatorilor industriali de nichel față de otrăvirea cu oxid de carbon. S-a cercetat stabilitatea catalizatorilor de nichel pe suport de alumină, utilizați în procesele de hidrogenare a compușilor organici, față de otrăvirea cu oxid de carbon. Au fost trasate curbele de otrăvire a catalizatorului la temperaturi de 70 și 160°C, utilizînd drept proces de testare reacția de hidrogenare a benzenului pînă la ciclohexan. Cantitatea de CO reținută prin chimisorbție în catalizator a fost determinată folosind CO care conține atomul marcat ^{14}C. A fost determinat conținutul maxim admisibil de CO în hidrogenul utilizat pentru sinteză, care, pentru procesul cercetat de hidrogenare a benzenului, este de 0,3% vol.

Piotrowska, H., Grzelewski, L. și Ciborowski, S., Przem. Chem., **54**, nr. 4, april. 1975, p. 231—234.

Un catalizator activ pentru reducerea oxidului de azot. Bioxidul de staniu cu un mic adaos de Cr_2O_3 poate servi drept substanță activă pentru adsorbția și reducerea catalitică, la temperatură joasă, a NO din gazele reziduale, în prezență de CO, H_2 și C_2H_4. Activitatea deosebit de ridicată a noului catalizator este atribuită ionilor de crom de valență superioară, ușor reductibili și ușor reoxidabili, care se formează în timpul încorporării Cr_2O_3 în straturile superficiale de SnO_2.

Solymosi, F. și Kiss, J., Magy. Kém. Folyóirat, **81**, nr. 3, 1975, p. 143—144.

Modele matematice de otrăvire a unor catalizatori poroși. Sînt prezentate rezultatele cercetărilor asupra șase modele matematice care ilustrează dezactivarea unor catalizatori datorită formării de cocs pe suprafața activă. Se pornește de la ipoteza că reacția principală este de ordinul unu în raport cu suprafața activă și concentrația de reactant. De asemenea, au fost studiate diferitele situații în care are loc o otrăvire a catalizatorilor din cauza unor reacții paralele sau consecutive derivate din reacția principală. Rezultatele sînt date sub formă de diagramere prezentînd viteza globală de reacție în funcție de timp, pentru diverse valori ale modelului Thiele al reacției principale. Pe baza modelelor propuse sînt interpretate fenomenele de dezactivarea catalizatorilor poroși datorită formării de cocs.

Alfani, F. și Greco, Jr. G., Ing. Chim. Ital. **11**, nr. 4, apr. 1975, p. 70—76.

INGINERIE CHIMICĂ

Determinarea umidității aerului comprimat din sistemele închise de conducte. Pentru măsurarea nivelului și a variațiilor momentane a umidității din rețelele de aer comprimat sau alte gaze sub presiune a fost construită o variantă a higrometrului Lyman-alfa cu cameră de măsură specială și un sistem de etalonare fără piese mobile. Funcționarea higrometrului se bazează pe absorbția radiației Lyman-alfa a hidrogenului de către vaporii de apă, cu urmare a secțiunii relativ mari de absorbție a vaporilor de apă la lungimea de undă respectivă. Noul aparat permite citirea, respectiv înregistrarea directă, a umidității absolute și poate servi ca aparat de reglare a valorii în circuitele de reglare din industria chimică. Introducînd în camera de măsură și un sensor de temperatură, este posibilă și determinarea umidității relative.

Martini, L. și Stark, B., Chem. Tech. (Berlin) **27**, nr. 5, mai 1975, p. 283—286.

Metodă simplă de testare pentru evitarea exploziilor termice în recipienți mari. Metode cinetice exacte pentru determinarea condițiilor de evitare a exploziilor termice cerînd un timp îndelungat se propun metode mai simple de testare, și anume: metoda calorimetrică sub presiune, metoda stocării la cald în vas Dewar deschis, metode calorimetrice dinamice (ATD, DSC), metoda verificării descompunerii în bloc încălzit. Pentru toate aceste metode se descrie modelul cinetic simplificat pentru calcularea constantelor cinetice. Pe baza acestor metode nu se obține temperatura de lucru maximă. tehnic sigură, ci se pot selecta vitezele de încălzire și instalațiile de răcire corespunzătoare pentru o determinare satisfăcătoare a domeniului stabil de utilizare. Pentru cazul căderii totale a instalației de răcire, calculele indică timpul de inducție în limita de precizie acceptabilă pentru evitarea exploziei termice.

Berthold, W., Heckele, M., Lüdecke, Hj. și Zieger, A. Chem.,-Ing.,-Tech., **47**, nr. 9, mai 1975, p. 368—373.

Dilatarea stratului fluidizat cu granulație fină sub efectul presiunilor ridicate. În proiectarea aparatelor de fluidizare care funcționează cu materiale cu granulație fină trebuie să se ia în considerare dilatarea stratului fluidizat. Analizînd factorii care condiționează expandarea stratului fluidizat, în condițiile unor presiuni crescute, se demonstrează că ecuația acestui proces poate fi exprimată, în funcție de criteriile lui Reynolds și ale lui Arhimede. Ecuația dedusă este valabilă atît pentru aparatele care funcționează la presiune mărită, cît și pentru cele cu regim de lucru la presiune atmosferică.

Anohin, V. N., Katasonov, I. V. și Menșov, V. N., J. Prikl. Him., **48**, nr. 5, mai 1975, p. 1 006—1 009.

Proiectarea unor instalații pentru extracția lichid-lichid. Deși extracția lichid-lichid prezintă o binecunoscută importanță tehnică, dimensionarea aparatelor respective mai întîmpină greutăți, datorită întrepătrunderii diferitelor fenomene care au loc. În articol sînt analizate critic și din punct de vedere ingineresc unele dintre aceste aspecte, și anume, fenomenele interfaciale — instabilități prin gradienți de tensiune interfacială și influența unor substanțe active de suprafață — și procesele de curgere — formarea picăturilor pe sfredeliri și în cîmpuri de curgere turbulentă, mișcarea picăturilor, interfețele de faze, efectele de amestecare, transferul de materie etc.

Din cele expuse rezultă necesitatea unei intensive activități inginerești, întrucît numai printr-o strînsă cooperare între teorie și practică se pot realiza succese în problema extracției, respectiv a proiectării extractoarelor lichid-lichid.

Bauckhage, K., Bauermann, H. D., Blass, E., Sauer, F. Slöting, M., Tenhumberg, Y. și Wagner, H., Chem.,-Ing.,-Tech., **47**, nr. 5, mart. 1975, p. 169—182.

Transferul de masă în extractoarele pentru sistemele trifazice lichid—lichid—solid. În cadrul elaborării unor tehnologii de precipitare selectivă a substanțelor valoroase prin adaosuri de solvenți organici, a fost studiată cristalizarea extractivă a sulfatului de potasiu

din soluţii apoase de amestecuri de săruri, prin dislocuire cu metanol, proces caracterizat printr-un consum redus de energie. Procesul se realizează în cristalizare-extractoare integrate în circuite cu separatoare pentru suspensia de săruri şi coloană de recuperare a metanolului. Din compararea coeficienţilor de transfer de masă realizabili pe diferite tipuri de extractoare, în curent paralel şi în contracurent, a rezultat că extractoarele cu palete dispuse elicoidal în grupuri alternante stînga şi dreapta sînt cele mai adecvate scopului propus.

Maasz, H. I., Chem. Tech., (Berlin) **27**, nr. 5, mai 1975, p. 270—274.

Progrese recente în procedeul cu arzător scufundat. Procedeul BASF de obţinere a acetilenei şi etilenei din petrol brut sau reziduuri a fost perfecţionat de firma Sisas şi utilizat într-o instalaţie de 45 000 t/an folosind petrol brut din Libia. Procedeul constă dintr-o instalaţie de scindare cu arzător scufundat, dînd 4,2% acetilenă, 6,5% etilenă, 49,% CO, 29% hidrogen, 4% CH_4 etc. şi este independent de materia primă. Gazul rezultat este eliberat de CO_2 şi H_2S prin spălare cu amine, răcit la —165°C (cînd condensează toate hidrocarburile, cu excepţia metanului), iar la —30°C, acetilena, etilena, etanul şi hidrocarburile C_3 spălate cu toluen. Acetilena este separată selectiv cu N-metilpirolidonă. Urmează o succesiune de operaţii pentru obţinerea etilenei polimerizabile.

Baur, K. G. şi Taglieber, K., Chem.-Ing.-Tech., 47, nr. 9, mai 1975, p. 385.

Influenţa unui model de iradiere cu lumină asupra conversiei într-un reactor fotochimic tubular. A fost studiată comportarea unui fotoreactor tubular în cazul introducerii unui model de iradiere cu lumină între cele două modele extreme: difuziunea radială şi totală a luminii. Influenţa unui asemenea model asupra conversiei a fost investigată pe baza unei reacţii complexe, neînlănţuite, într-un reactor fotochimic iradiat în exterior. S-a pornit de la o serie de premise, ca: lumină monocromatică, condiţii izotermice, intensitate uniformă pe perete, absorbtivitate constantă, lipsă de reacţii în întuneric sau pe perete, reflecţie neglijabilă a luminii pe peretele reactorului, presiune constantă (în cazul reacţiilor în fază gazoasă) etc.
Folosindu-se modele de iradiere cu lumină atît radial, cît şi parţial difuză, s-a constatat existenţa unor variaţii sensibile a conversiei, în funcţie de modelul aplicat, De asemenea s-a remarcat influenţa variaţiilor profilelor de viteză asupra conversiei interpretate drept cauza schimbării comportării optice a mediului absorbant. Rezultatele obţinute au arătat că alegerea modelului de iradiere constituie etapa fundamentală în proiectarea fotoreactorului; modelele examinate pot fi aplicate numai în situaţii fizice speciale, şi chiar în acest caz, evaluarea parametrilor caracteristici reprezintă o dificultate.

Santarelli, F. şi Stramigioli, C., Ing. Chim. Ital., **11**, nr. 4, april. 1975, p. 62—69.

CHIMIE ANORGANICĂ

Reacţii între atomii de metale şi de gaze în timpul preparării straturilor subţiri în vid înaintat. Metoda depunerii straturilor subţiri de metale prin vaporizare în vid înaintat a cîştigat în ultimul timp o importanţă tehnică crescîndă în chimie (obţinerea germaniului şi siliciului pur) optică, electronică etc. şi se încadrează în problema generală de mare importanţă a straturilor subţiri (pasivizarea metalelor etc.).
Se descriu fenomenele fizico-chimice care au loc în vid înaintat ($1—10^{-6}$ mbar) la vaporizarea reactivă.

Auwärter, M., Angew. Chem., **87**, nr. 7, april. 1975, p. 227—232.

Unele caracteristici ale hidroaluminosilicaţilor alcalini. Studiul problemelor privind solubilitatea hidroaluminosilicaţilor alcalini (de Na şi de K) prezintă un deosebit interes practic, legat de procesul de desiliciere a soluţiilor de aluminat rezultate din prelucrarea nefelinelor. S-a stabilit că în urma creşterii temperaturii de lucru şi a duratei desilicierii are loc o schimbare a structurii silicoaluminaţilor, în sensul trecerii de la zeolit la cancrinit. Introducerea în soluţiile uzinale de aluminat a unor adaosuri de sulfaţi alcalini, carbonaţi şi cloruri, la un modul de causticitate a soluţiilor de 1,6, nu influenţează sensibil solubilitatea precipitatului (a nămolului alb) format în proces, dar accelerează întrucîtva durata desilicierii.

Arliuk, B. I., Pevzner, I. Z., Smirnova, A. M., Firfarova, I. B. şi Tehovalskaia, D. I., J. Prikl. Him., **48**, nr. 5, mai 1975, p. 994—995.

Oxidarea oxidului de azot cu oxigen în fază lichidă. În vederea elaborării unor noi tehnologii, în ultimul timp a căpătat un deosebit interes cercetarea reacţiei de oxidare a oxidului de azot cu oxigen în fază lichidă. Se prezintă rezultatele experimentale obţinute într-o instalaţie de laborator cu funcţionare continuă, în care s-a efectuat procesul de oxidare a NO în soluţie apoasă, conform reacţiei:

$$4\ NO + O_2 + 2\ H_2O \rightarrow 4\ HNO_2$$

S-a stabilit că procesul în fază lichidă are loc conform unei ecuaţii cinetice de ordinul trei, iar constanta vitezei de reacţie în fază lichidă este considerabil mai mare decît în fază gazoasă.

Pogrebnaia, V. L., Usov, V. P., Baranov, A. V., Nestcrenko, A. I. şi Beziazicinii, P. I., J. Prikl. Him., **48**, nr. 5, mai 1975, p. 954—958.

Separarea amestecurilor de lantanide prin precipitarea cromaţilor din soluţie. Separarea amestecurilor elementelor pămînturilor rare s-a efectuat prin precipitarea cestora sub formă de cromaţi dintr-o soluţie acidă de azotaţi ai lantanidelor, cu adaos de bicromat de potasiu. Cromaţii s-au precipitat din soluţii concomitent cu alcalinizarea treptată a acestora cu ajutorul produselor de hidroliză a ureei. S-au stabilit valorile *p*H la care precipită, succesiv, următoarele elemente: La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Tb şi Y şi s-a determinat compoziţia precipitatelor. S-a constatat că aplicînd metoda propusă de cristalizare fracţionată, se pot obţine fracţiuni sensibil îmbogăţite în unele elemente.

Borkowski, B. şi Lezuchowska, J., Przem. Chem., **54**, nr. 4, april. 1975, p. 242—245.

Distribuţie neuzuală la unii complecşi metalici. Curba de variaţie a fracţiunei molare a complexului metalic în funcţie de concentraţia ligandului prezintă de obicei cel mult un maxim. Totuşi, există situaţii în care curbele de distribuţie prezintă mai multe valori extreme, şi anume, dacă intervin variaţii ale mediului în cursul variaţiei concentraţiei ligandului: şi dacă în cursul anumitor reacţii concurente se formează complecşi cu liganzi micşti. Ambele situaţii de distribuţie neuzuală pot fi ilustrate prin multiple exemple.

Nagypál, I. şi Beck, M., Magy. Kém. Folyóirat, **81**, nr. 3, mart. 1975, p. 117—120.

Studiul spectrofotometric al interacţiunii ionilor de argint(I) cu ionii de hexaclor-rodiu (III). Interacţiunea ionilor de argint cu ionii de hexaclor-rodiu (III) poate fi explicată numai prin apariţia complexului Ag_3RhCl_6. Produsul de solubilitate al acestui complex în soluţie apoasă la 5 ± 2°C este $\lg \beta = 16 \pm 1$, iar absorbanţa molară $\varepsilon = (1{,}5 \pm 0{,}1) \cdot 10^4$. Sînt evident prezente şi alte două specii — $AgRhCl_6^{2-}$ şi Ag_2RhCl_6, dar stabilitatea relativă a acestor compuşi este atît de mică, încît ei nu au putut fi detectaţi prin metoda aplicată de autori.

Orszag, I. şi Beck, M., Magy. Kém. Folyóirat, **81**, nr. 3, mart. 1975, p. 105—109.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

Reducerea bioxidului de germaniu cu hidrogen. S-au cercetat condiţiile de reducere a bioxidului de germaniu cu hidrogen, stabilindu-se că procesul are loc în condiţii optime la temperatura de 600°C. Creşterea în continuare a temperaturii duce la scăderea gradului de reducere, datorită formării monoxidului de germaniu, GeO, care este volatil. Scăderea presiunii de hidrogen în timpul procesului de reducere duce, de asemenea, la creşterea formării de GeO, scăzînd randamentul procesului.

Tesařik, B., Chem. Prům., **25**, nr. 4, april. 1975, p. 183—185.

Compoziția fracțiunilor cu punct de fierbere ridicat obținute prin sinteza directă a triclorsilanilor. Folosind metodele spectrometriei de masă și ale cromatografiei de gaze, s-a stabilit că fracțiunile cu punctele de fierbere ridicate, rezultate în urma procesului de sinteză a triclorsilanilor, conțin următorii compuși: hexaclordisilan, octoclortrisilan, decaclortetrasilan, și dodecaclorpentasilan, însoțite în cantități mai mici de pentaclordisilan și heptaclordisilan. În fracțiunile cercetate apar, de asemenea, hexaclordisiloxanul, pentaclordisiloxanul, tetraclordisiloxanul, octaclortrisiloxanul, decaclortetrasiloxanul și dodecaclorpentasiloxanul, precum și următorii compuși: $Cl_3Si—SiCl_2—OSiCl_3$, $Cl_3Si—SiCl_2—O—SiCl_2$ și $Cl_3Si—SiCl_2—SiCl_2—O—SiCl_3$.

Černy, M., Joklik, J., Trka, A. și Dolejš, L., Chem. Prům., **25**, nr. 4, april. 1975, p. 191—193.

Realizările, situația actuală și perspectivele de dezvoltare a topirii zonale. Se analizează evoluția procedeului de topire zonală de la data descoperirii (1952) pînă în prezent. Se enumără principalele monografii și publicații în acest domeniu. În prezent, direcțiile principale de cercetare sînt: teoria procedeului; probleme de ordin tehnic aplicate la obținerea metalelor, a semiconductorilor elementari și aliați, a nemetalelor, a compușilor organici și anorganici — în special în vederea producerii de monocristale și a rafinării înaintate. Se constată o extindere accentuată a procedeelor bazate pe topire zonală în domeniul produselor organice și, în special, al polimerilor.

Wojtaszek, Z., Chemik, **28**, nr. 3, mart. 1975, p. 99—102.

ÎNGRĂȘĂMINTE

Solubilitatea și proprietățile soluțiilor din sistemele KNO_2-K_3PO_4-H_2O și $NaNO_2$-Na_3PO_4-H_2O, la 25°C. S-a demonstrat experimental eficiența folosirii în agricultură a unor noi tipuri de îngrășăminte azotoase, printre care un interes deosebit îl prezintă amestecurile din sistemele azotit-azotat. Cercetarea diagramelor de solubilitate la temperatura de 25°C a sistemelor KNO_2-K_3PO_4-H_2O și $NaNO_2$-Na_3PO_4-H_2O a arătat că ambele sisteme sînt eutonice și că cele mai nutritive îngrășăminte din sistemul KNO_2-K_3PO_4-H_2O sînt cele corespunzătoare soluției eutonice, care conține 5,42% azot, 10,39% P_2O_5 și 38,97% K_2O.

Proțenko, I. I., Ivleva, T. I., Rubleva, V. V., Berdiukova, V. A. și Ieduș, T. V., J. Prikl. Him., **48**, nr. 5, mai 1975, p. 1 055—1 059.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Procedeu pentru reducerea conținutului de mercur în soluțiile de hidroxid de sodiu obținute prin electroliza clorurii de sodiu cu catod de mercur. Sînt analizate, principalele cauze care duc la trecerea mercurului în soluția de hidroxid de sodiu, obținută în pila de dezamalgamare. Se indică măsurile ce trebue luate pentru a preveni formarea dispersiilor fine de mercur în pila de dezamalgamare, asigurîndu-se obținerea unei soluții de NaOH cu un conținut mai mic de $5—10^{-5}$% Hg. Dintre toate procedeele utilizate pentru separarea mercurului din leșia alcalină, cel mai indicat este procedeul bazat pe filtrarea leșiei printr-un strat de cărbune, conținutul de mercur ajungînd sub $2{,}5.10^{-5}$%. Se dă schema instalației de purificare.

Dylewski, R. și Bradecka, P., Chemik, **28**, nr. 3, mart. 1975, p. 94—98.

Oxigenul necesar pentru gazificarea cărbunilor. Pentru obținerea de noi surse de energie a fost reactualizată problema gazificării cărbunilor. La gazificarea convențională (autotermă) este necesar — pe lîngă cărbune și vapori de apă — și de oxigen. În articol sînt descrise tehnologiile curente pentru obținerea oxigenului, în funcție de cantitatea necesară, durata de consum și distanța pînă la locul de consum. Se insistă asupra avantajelor tehnologice și economice ale alimentării cu oxigen transportat prin conducte față de producția oxigenului la fața locului.

Klug, W., Erdöl Kohle, **28**, nr. 4, apr. 1975, p. 191—195.

Studiu cu privire la acțiunea sinergetică a amestecurilor de amine asupra extracției uraniului. A fost studiată extracția uraniului cu solvent, într-un extractor discontinuu, cu agitare. Faza apoasă a fost o soluție conținînd uraniu, provenită prin atac acid, cu H_2SO_4, a unui mineral uranifer conținut: 1,65 g U_3O_8/l; 2,20 Fe^{2+}/l; 0,023 g Zn^{2+}/l. Faza organică a fost preparată prin adăugarea unei cantități stabile de 2-amine terțiare în benzină. Aminele utilizate au fost: tri-*n*-octilamină, tridecilamină, trilaurilamină și N-metildioctilamină, în concentrații de 5% V/V și de 10% V/V. Pentru evitarea formării unei a treia faze s-au adăugat 2,5% V/V alcool alifatic (2-octanol). Cercetările au fost efectuate pe două serii: în prima serie s-au folosit perechi de amine omologe cu C_8 pînă la C_{12}, iar în o a doua serie, tioctilamina a fost înlocuită cu N-metildioctilamina.

Rezultatele obținute au arătat că la o concentrație a celor două amine de 5% V/V nu are loc nici un efect sinergetic; la mărirea concentrației aminelor la 10% V/*V*, extracția uraniului (VI) este mărită, atunci cînd cele două componente din amestec au structură simetrică, raportul optim de compoziție fiind 1 :1. Procedeul studiat prezintă avantaje economice.

Ahbruzzese, C., Chim. Ind. (Milano), **57**, nr. 4, april. 1975, p. 239—241.

CHIMIE ORGANICĂ

Influența radicalilor alchili asupra acidității și bazicității în fază gazoasă. Studiul „ab initio" al acidității și bazicității alcoolilor, alchilaminelor și alchinelor bazat pe teoria orbitalilor moleculari a arătat că aciditatea și bazicitatea cresc în ordinea R = Me < Et < Pr < Bu. În moleculele neutre și în ionii pozitivi, funcția de donor a radicalului alchil se accentuează pe măsura creșterii catenei substituentului alchilic. Pe de altă parte, în ionii negativi se accentuează funcția acceptor pe măsura creșterii lungimii catenei substituentului alchilic. Delocalizarea sarcinii este energetic favorabilă, și ca urmare, odată cu creșterea numărului de atomi de carbon, crește și efectul de stabilizare a ionilor pozitivi sau negativi.

Radom, L., Aust. J. Chem., **28**, nr. 1, ian. 1975, p. 1—6.

Vinil-litiu și 1,4—dilitiubutan din etilenă și litiu. Litiul dizolvat în mediu de bifenilnaftalină și în prezența dimetoximetanului, reacționează la —10°C, cu etilena introdusă inițial la —110°C. Se formează vinil-litiu, 1,4-dilitiubutan, 1,6-dilitiuhexan, 3-butenil-litiu, ultimii doi compuși reprezentînd circa 1% față de primii, care apar în raport molar 3 : 1.

Substanțele se identifică prin derivatizare cu cetone, CO_2 și clorsilani. Se propune un mecanism de reacție în care litiul, în soluție de dizolvanți donori, are caracterul unui reducător puternic și formează cu hidrocarburi legături multiple deficitare în electroni. La —30°C, reacția nu are loc.

Rautenstrauch, V., Angew. Chem., **87**, nr. 7, april. 1975, p. 254—255

Vaporizarea metalelor cu ajutorul laserelor și utilizarea ei pentru sinteza compușilor organometalici. Vaporizarea metalelor cu ajutorul laserelor, procedeu care capătă extindere în tehnica prelucrării, găsește utilizare și în chimie, datorită posibilității de a obține atomi de metale fără efectele secundare ale radiațiilor. Este necesară o tehnică specială, vaporizarea fiind „punctiformă" și avînd loc, „fără recipient". Se discută problema alegerii potrivite a laserului, a aparaturii și se descrie o serie de sinteze de compuși organometalici: compuși carbonil-metalici, complecși ai butadienei cu fier și crom, complecși ai ciclooctadienei cu crom. Se mai prezintă reacția cicloheptatrienei cu atomi de crom și fier, condensarea atomilor de mangan cu arene și ciclopentadiene, sinteza metalacetilacetonaților și cuplarea reductivă a anhidridei dimetilmaleice cu fierul.

Kaerner von Gustorf, E. A., Jaenicke, O., Walfbais, O. și Eadg' C. R., Angew. Chem., **87**, nr. 9, mai 1975, p. 300—309.

MEDICAMENTE

Obținerea vitaminei B_6. A fost elaborat un nou procedeu de obținere a piridoxolului, pornind de la 4-metil-5-cianoxazol și 2-izopropil-4,7-dihidrogen-3-dioxepină. Condensarea heterodienică, concomitentă cu aromatizarea, se efectuează în prezența hidrogenului, la temperatura de fierbere a amestecului de reacție, în atmosferă de azot și la presiune scăzută. Acetatul de piridoxină se separă prin filtrare, iar soluția-mumă rezultată se reciclează la operația următoare de condensare. Acetatul de piridoxină se trece în soluție și se hidrolizează, iar soluția de piridoxină rezultată se decolorează cu SO_2. Piridoxina brută se precipită din soluție, prin salifiere cu HCl concentrat. Randamentul global al procesului este de circa 77%.

Szlompek-Nesteruk, D., Rudnieki, A. și Sikorska, T. Przem. Chem., 54, nr. 4, april. 1975, p. 238—239.

Siliconii favorizează dizolvarea controlată a vitaminelor. Siliconizarea acidului L-ascorbic permite o reducere a vitezei de dizolvare și asigură o bună stabilitate a tabletelor. Viteza de dizolvare și stabilitatea vitaminei depind de natura agentului liant. Eficacitatea liantului scade în ordinea: etilceluloză, amidon, pharmagel A, metilceluloză, polivinilpirolidonă. Factorii care determină eficacitatea liantului sînt: aderența la uleiul siliconic, permeabilitatea învelișului format față de umiditate și aer și, desigur, puritatea și umiditatea reziduală a tabletelor. Dintre formulele cercetate, cele mai bune rezultate se obțin cu acid L-ascorbic siliconizat liat cu 3% etilceluloză. Etilceluloza pătrunde în interstițiile dintre particulele de vitamină, formînd o matrice reticulată în interiorul tabletei. Pentru a permite dizolvarea vitaminei este necesar ca matricea să absoarbă apa, să se umfle și să formeze canale, ceea ce implică trecerea unei anumite perioade de timp.

Kassem, A., Said, S. și El-Bassouni, S., Manufacturing Chem. **46**, nr. 4, aprilie 1975, p. 53—56.

LACURI. VOPSELE

Influența sarcinii electrocinetice a particulelor solide în procesele de dispersare și floculare. Pe interfața solid-lichid apare un gradient de tensiune electrocinetică între particulele de dispersat și cele de dispersant. Relația între sarcina electrică (potențialul zeta) și stabilitatea suspensiei poate fi descrisă calitativ cu ajutorul legii de repulsie Coulomb. O suspensie este stabilă atunci cînd forțele de repulsie ce domnesc între particulele suspendate sînt atît de mari încît nu permit o apropiere permanentă, respectiv o floculare a acestora. Pe măsură ce potențialul electric scade, încep să apară fenomene de aglomerare și floculare. Cunoscînd valoarea potențialului zeta, deci a sarcinii electrice, devine posibil controlul fenomenelor de dispersare și floculare a particulelor solide. Ținînd seamă de faptul că în practică nu se dorește atingerea valorilor maxime, nici de stabilitate și nici de floculare, prezintă interes cunoașterea sarcinii electrice a fiecărei particule solide din sistem.

Weigl, J., Adhäsion, **19**, nr. 4, april. 1975, p. 105—110.

Aderența straturilor de lac în solicitarea prin șoc. Prin ciocnire cu un corp sferic se formează pe suprafața lăcuită o zonă de desprindere circulară, ce înconjoară punctul de coliziune în care filmul de lac rămîne aderent la suport. În zona de desprindere acționează atît forțe de compresiune, cît și forțe de forfecare, a căror intensitate variază în mod diferit de la centru spre periferie, unde apar numai solicitări prin forfecare. Propagarea solicitării se face prin unde de șoc. Așa cum s-a putut dovedi prin analize la microscopul electronic, în zona de desprindere apar în centru fracturi de coeziune, iar la periferie, fracturi de adeziune. Între ele apare o zonă de tranziție în care valoarea tensiunii de forfecare corespunde valorilor de rezistență de aderență măsurate prin metodele clasice. Cantitatea de energie necesară desprinderii stratului de lac nu reprezintă decît o fracțiune din energia de șoc transmisă suprafeței de lac.

Zoril, U., Adhäsion, **19**, nr. 4, april. 1975, p. 100—104.

DETERGENȚI

Stabilitatea la lumină a agenților optici de înălbire — derivați ai 1,3-difenil-Δ^2-pirazolinei. Sub acțiunea luminii solare, concentrația agenților de înălbire din grupa 1,3-difenil-Δ^2-pirazolinei scade, și o dată cu ea scade și efectul de înălbire. Scăderea concentrației soluțiilor cu un conținut de 0,5 g/l agenți de înalbire a fost de 8—52%, după o expunere la lumină timp de două zile, și de 12—95%, după o expunere de opt zile. Stabilitatea soluțiilor depinde de natura substituentului din poziția para a inelului benzenic de lîngă N-1. Dintre soluțiile studiate, cea mai mare stabilitate s-a constatat la soluțiile alcalin-apoase ale sărurilor 1—(4′-carboxifenil)-3-fenilpirazolinei, iar cea mai mică stabilitate, la soluțiile în dimetilformamidă ale 1,3-difenil-Δ^2-pirazolinei nesubstituite.

Popova, N. H., Diankova, N. D. și Naceva, R. I., Him. Ind. **47**, nr. 3, mart. 1975, p. 101—103.

PETROCHIMIE

Extracția *n*-parafinelor. Este descris procedeul MS 2 al firmei BP, procedeu flexibil și economic putînd furniza *n*-parafine de la C_5 la C_{20} cu un înalt grad de puritate, utilizabile atît la producția de detergenți biodegradabili și proteine, cum și pentru îmbunătățirea alimentării la instalații de reformare.

Procesul este exoterm, în trei trepte ciclice, lucrînd în fază de vapori. Adsorbția se face la presiune supraatmosferică pe site moleculare; la terminarea ei, presiunea se reduce pentru eliminarea parafinelor ramificate neadsorbite, cele normale desorbite servind ca purje. La desorbție, presiunea este redusă la un nivel foarte redus, astfel fiind îndepărtate *n*-parafinele din cavități. Procesul implică cel puțin două adsorbere, pentru asigurarea funcționării continue. Presiunea finală depinde de alimentare și pentru materiale mai grele (lampant etc.), se realizează circa 20 *torr* prin condensarea efluentului cu material reciclat rece. Se folosesc site de 5Å, rezistînd la 100 (și chiar 500) p.p.m. sulf, cu durate de pînă la 8 ani. Produsul, în funcție de alimentare și cerințe, are 95—99% *n*-parafine.

Grebbell, J., Chem. Engng., **82**, nr. 14 april. 1975, p. 52—53.

O cale nouă pentru obținerea esterilor acetici. Se descrie un procedeu catalitic pentru obținerea acetatului de izopropil din propenă și acid acetic, în reactor cu catalizator în strat fix. Catalizatorul posedă o înaltă selectivitate, iar purificarea este simplă, constînd dintr-o succesiune de trei distilări. Se discută economicitatea procedeului (investiție circa 5,5 mil. dolari pentru o unitate de 30 000 t/an, consum de utilități: abur 2,6 t/t, electricitate 140 kWh/t, apă de răcire 155 m^3/t). Avantajul principal constă din prețul redus al materiilor prime (propenă de rafinărie). Este în curs de dezvoltare un proces similar pentru acetat de etil.

Rova, P., Mednick, L., și Eherenreich, Y., Hydr. Proc., **54**, nr. 4, april. 1975, p. 185—186.

CHIMIE ANALITICĂ

Separarea și determinarea cromului (VI) prin reducere. Eluarea cu o rășină schimbătoare de anioni și sulfat de sodiu. Determinarea cromului prin spectrofotometrie cu difenilcarbazidă prezintă dificultăți datorită metodelor de separare.

În articol se examinează metoda de separare a cromului (III) prin schimb ionic, care s-a dovedit adecvată pentru spectrofotometrie folosind difenilcarbazidă. Cromul (VI) este redus în prealabil la crom (III), care apoi este eluat și separat ușor de substanțele interferente. Eluentul folosit este o soluție de acid sulfuric și sulfit de sodiu.

Yamashige, T., Izawa, H. și Shigetomi, Y., Bull. Chem. Soc. Japan, **48**, nr. 2, febr. 1975, p. 715—716.

Relația dintre volumul de retenție și condiția de eluție la cromatografia prin schimb cationic a aminelor primare. Se descrie influența compoziției elementului asupra coeficienților de distribuție volumară a monoși diaminelor la cromatografia prin schimb ionic. Se observă că la amine disociate, eluarea din coloană se face în ordinea lungimii catenei de atomi de carbon din molecule; aminele nedisociate manifestă numai o slabă interacțiune cu rășina schimbătoare de ioni. Monoaminele conținînd grupe aromatice sînt adsorbite într-un anumit domeniu de *p*H. Se indică o ecuație care include coeficienții de distribuție, constantele de disociere și concentrațiile în contraioni.

Murakami, F., Anal. Chem. (Londra), 47, nr. 3, mart. 1975, p. 390—393.

Comportarea ditiocarbamaților disubstituiți pe electrodul de mercur. Avîndu-se în vedere importanța industrială a ditiocarbamaților, s-a cercetat comportarea electrochimică a unei serii de soluții de ditiocarbamați de sodiu pe un electrod de mercur. Deși mecanismul reacției globale rămîne același, fluxul de curent în unda de anod principală este determinată de natura peliculei insolubile de ditiocarbamat de mercur(II) depus pe electrod și variază în funcție de natura substituentului alchilic. În cazul radicalilor alchil voluminoși (de exemplu a radicalului butil) se constată formarea unei pelicule poroase slab aderente, care se desprinde exploziv, provocînd o agitație locală și curenți turbionari, în timp ce în cazul substituenților alchilici inferiori sau planari (de exemplu radicalii metil sau tetrametilen) se observă o inhibiție a curentului, ceea ce presupune formarea unei pelicule superficiale compacte. Pentru a evita asemenea interferențe se recomandă ca metodă generală de analiză a ditiocarbamaților cronoamperometria liniară cu baleiaj, care permite reglarea timpului de analiză și, implicit, a grosimii peliculei.

Rande, T. H., Cardwell, T. Y. și Magee, R. J., Aust. J. Chem., **28**, nr. 1, ian. 1975, p. 21—31.

POLUARE. APE REZIDUALE

Probleme de protecție a mediului. Se prezintă date statistice privind poluarea mediului ambiant, în special cu deșeuri din materiale plastice. Se descriu măsurile luate pe plan mondial în vederea reducerii poluării mediului cu deșeuri de natură organică și stadiul cercetărilor în acest domeniu. În prezent, se consideră că soluția optimă constă în producerea de ambalaje din material plastic care, după o anumită perioadă de timp, se autodistrug sub acțiunea luminii solare și a microorganismelor. Se prezintă principiul unor patente recente privind producția materialelor plastice cu o durată limitată.

Mojsiejuk, K., Chemik., **28**, nr. 3, mart. 1975, p. 89—94.

Reciclarea apelor reziduale prin schimbători de ioni. În direcția trecerii spre „evacuarea zero" de ape reziduale, se descrie un procedeu implicînd trecerea prin sisteme de schimbători de ioni, cuplat cu evaporare și filtrare. Se discută pe larg condițiile de operare și optimizare în vederea optimizării economice. Condițiile preliminare sînt: reducerea suspensiilor solide la 100—150 mg/l și BOD limitat la 50 mg/l. Determinarea optimă a *p*H-ului și a indicelui Ryznar de stabilitate sînt esențiale pentru determinarea reducerii activității schimbătorilor. Demineralizarea sau îndepărtarea solidelor dizolvate implică schimbători de ioni, evaporatoare-filtre, condițiile de investiție și operare fiind în funcție de dimensiuni.

Prengle, H. W., Crump, J. R., Curtice, S., John, T. P., Gutierrez, A. P., și Tseng, T. T., Hidr. Proc. **54**, nr. 4, april. 1975, p. 173—184.

Arderea nămolurilor sărate. Arderea marilor cantități de nămoluri rezultate din epurările biologice, realizate în mod curent în incineratoare în strat fluidizat de tip Dorr—Oliver ridică probleme deosebite, cînd conținutul în săruri cu puncte de topire ridicat este mare. Clorura de sodiu și sulfatul de sodiu, deși au puncte de topire ridicate, dau eutectice cu puncte de topire coborîte, care blochează fluidizarea. Se propun ca soluții de evitare: adăugarea de ingrediente (oxizi de metal, silice), cînd rezultă silicați care nu dau eutectice, lucrul la temperaturi ridicate etc. Adaosul de caolină, reacționînd complet cu sărurile de sodiu înainte de ieșirea din reactor, permite și recuperarea căldurii în schimbătoare speciale. Cu pat de nisip sau silice se formează nefe lin; în prezența Na_2SO_4, pe lîngă nefelin, caolina duce la degajarea de SO_2.

Granes, Jl., Roberts, E. și Well, C. J., Chem. Engng. **82**, nr. 8 11 apr. 1975, p. 77—82.

DIVERSE

Degradarea microbiană a hidrocarburilor aromatice policiclice. Știindu-se că unele hidrocarburi nucleare simple (naftalina, fenantren, antracen) pot fi utilizate de diferite microorganisme ca sursă de carbon și energie pentru creștere și înmulțire, au fost efectuate pentru a se stabili comportarea unor hidrocarburi polinucleare cu semnificație biologică deosebită, cum ar fi 3,4-benzpirenul care este carcinogen. După ce se descrie detaliat tehnica de lucru, se arată că la fenantren, piren, 1,2-benzantracen, 3,4-benzpiren apar diferențe semnificative între adaosurile biologic active și cele biologic inactive, indicînd că într-un substrat natural, ele sînt chimic modificate, respectiv degradate. La fluoren și fluorantren, diferențele sînt mai puțin marcate, iar la crisen, în patru săptămîni, nu apare nici o modificare de concentrație.

Groenemegen, D. și Stolp, H., Erdöl Kohle, **28**, nr. 4, april. 1975, p. 206.

Procedee perfecționate de însăcuire în uzinele chimice. În ansamblul eforturilor de raționalizare au fost incluse în ultima vreme și fazele de ambalare, respectiv însăcuire, ținînd seama că ponderea cheltuielilor din această fază devine din ce în ce mai importantă. Măsurile de raționalizare au fost orientate spre minimizarea costului sacilor și perfecționarea mașinilor de însăcuit, pentru a permite ambalarea economică a materialelor cu proprietăți de curgere defavorabile. În acest scop a fost construit un nou sistem de vibrare, cu cămă și paletă de ridicare, care are rolul de a tasa materialul și a umple uniform sacii cu valvă. Noul dispozitiv permite reducerea dimensiunii sacilor folosiți pentru ambalarea materialelor cu curgere dificilă, ceea ce face posibil transportul lor pe palete de dimensiuni standard.

Günter, W. și Thielen, G., Packung Transport, nr. 5, mai 1975, p. 266—268.

INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE
OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ. REVISTA DE CHIMIE
Calea Plevnei 139, telefon 49.22.60 CP 2010, București, Sectorul VII

Editor și administrator: I.P.A.C. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 41 04 80 sau 23 91 19; cont viramant 30.14.5.03.40, BN R.S.R., filiala sectorului I; abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii; de vînzare la librăriile din țară: prețul unui exemplar: 8 lei. Taxele poștale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/5949/1974.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 4 4304

PREZENTAREA MANUSCRISULUI

Materialele se pot prezenta redacţiei spre publicare fie sub formă de articole, fie sub formă de scurte comunicări. Acestea din urmă se publică cu prioritate pe răspunderea autorilor, fără o prealabilă revizie tehnică. Nu se primesc spre publicare memorii tehnice sau rapoarte tehnice adresate forurilor superioare.

De asemenea, în Revista de Chimie nu se pot publica lucrări apărute în alte reviste similare din ţară sau străinătate. Prin apariţia unei lucrări în Revista de Chimie, dreptul de autor trece asupra revistei. Ca atare, această lucrare nu mai poate fi trimisă spre publicare, integral sau parţial, unei alte reviste de specialitate, decît cu autorizaţia Comitetului de redacţie al Revistei de Chimie.

Fiecare manuscris trimis spre publicare Revistei de Chimie trebuie să fie însoţit de aprobarea în scris, pentru publicare din partea institutului sau întreprinderii în cadrul căreia s-a efectuat lucrarea.

Manuscrisele se vor înainta redacţiei în două exemplare bătute la maşină la două rînduri (31 rînduri × 65 bătăi = 2 000 semne pe pagină), pe o singură faţă a hîrtiei, cu paginile numerotate în continuare. Se vor evita, pe cît posibil, corecturi de mînă. Volumul textului de articol să nu depăşească 13 pagini bătute la maşină (fără figuri). Materialele pentru rubrica „Scurte comunicări" să nu depăşească trei pagini scrise la maşină. Manuscrisele vor cuprinde:

1. *Titlul lucrării*, cît mai precis, din care să reiasă exact, concret şi complet, conţinutul lucrării.
2. *Prenumele şi numele complet* al autorilor.
3. *Denumirea laboratorului sau a secţiei* din institutul sau întreprinderea în care s-a efectuat lucrarea.
4. *Textul lucrării.*

4.1. Redactarea lucrării să fie simplă, concisă şi limpede; se vor evita repetări şi lungiri inutile cu material care nu este legat direct de subiect.

4.2. Structura articolului să fie astfel încît partea introductivă, de documentare, să fie distinctă de partea de contribuţie originală. Unde este cazul, această din urmă parte să fie subdivizată în: partea experimentală, interpretarea rezultatelor şi partea de discuţie.

4.2.1. Partea introductivă va cuprinde, în mod clar şi concis, expunerea generală a problemei atacate; se vor evita consideraţiile prea generale sau repetarea unor fapte cunoscute. Ca dimensiune, partea introductivă să reprezinte cel mult a patra parte din volumul total al lucrării.

4.2.2. Partea experimentală va cuprinde expunerea lucrărilor efectuate, în modul cel mai clar, simplu şi concis posibil în vederea posibilităţii reproducerii după datele prezentate. Se recomandă ca rezultatele experimentărilor să fie date sub formă fie de tabele, fie de diagrame, dar nu sub ambele forme.

4.2.3. Interpretarea sau discuţia rezultatelor lucrării se va face printr-o expunere purtată la un nalt nivel ştiinţific, ţinîndu-se seamă de lucrările literaturii de specialitate mondiale din acest domeniu.

4.2.4. Se recomandă ca la sfîrşitul articolului să se introducă dacă este posibil concluzii rezumative asupra lucrării prezentate.

4.3 Nomenclatura trebuie să fie corespunzătoare, clară şi univocă şi să se conformeze cît mai exact cu putinţă regulilor pentru nomenclatura chimiei. În text este preferabil să se folosească numele substanţelor în loc de formule chimice [de exemplu, peroxid de benzoil în loc de $C_6H_5COO_2$]; totuşi formulele tuturor substanţelor mai puţin binecunoscute trebuie prezentate cel puţin o dată în articol. Să se evite utilizarea de denumiri codificate sau prin litere ale compuşilor.

4.4. Diagramele, figurile şi fotografiile vor fi desemnate „figuri". Ele vor fi numerotate în continuare, cu cifre arabe, indicîndu-se la marginea manuscrisului, pentru fiecare figură, locul aproximativ unde trebuie să apară în text. Legendele figurilor se vor scrie pe o foaie separată. Referirile de figuri se vor face prin numere, nu cu cuvintele „mai sus" sau „mai jos". Se recomandă ca numărul figurilor să fie cît mai redus posibil.

Figurile se vor desena pe foi separate cît mai clar şi explicit, în mărime dublă decît urmează să apară tipărite. Fotografiile se vor preda sub formă de copii pozitive, şi nu clişee. Pe verso se vor indica pe fiecare figură titlul articolului şi numele autorului.

4.5. Tabelele vor fi numerotate în continuare cu cifre arabe. Fiecare tabelă va avea un titlu explicativ. Dimensiunile tabelelor trebuie să corespundă formatului revistei. Unităţile folosite trebuie specificate explicit. Referirile la tabele se vor face după numere (ca la figuri).

4.6. Formulele care pot fi culese la tipărire vor fi bătute la maşină în text; cele care nu se pot culege tipografic şi deci necesită clişee trebuie desenate pe foi separate, cît mai clar posibil, indicîndu-se în manuscris locul unde trebuie introdus clişeul respectiv. Referirile din text la formule se pot face prin numere romane scrise între paranteze rotunde.

4.7. Prescurtările şi unităţile de măsură se vor nota conform STAS-urilor în vigoare şi indicaţiilor date în anexă.

5. *Indicaţiile bibliografice* vor fi numerotate în continuare în ordinea citării şi notate în text prin cifre corespunzătoare, în paranteze pătrate.

5.1. Citarea articolelor de revistă trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu iniţiala prenumelui (înaintea ultimului autor se va scrie: şi), titlul periodicului prescurtat (după ultima ediţie de la List of Periodicals Abstracted by Chemical Abstract), numărul volumului (tomului), în cifre arabe, subliniat, numărul de ordine al numărului periodicului, anul apariţiei şi pagina la care începe, precedată de prescurtarea p.

În cazul cînd referinţa nu a fost citată în original, se va indica după ea şi revista de referate care a fost consultată.

5.2. Citarea textelor din cărţi sau tratate trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu iniţiala prenumelui, titlul cărţii, numărul ediţiei în cifre arabe, editura, numărului volumului (tomului) subliniat, localitatea unde a fost editată cartea, anul apariţiei, pagina (sau paginile) la care se face referirea, precedată de prescurtarea p.

5.3. Citarea patentelor trebuie să cuprindă: autorul sau firma, ţara şi numărul patentului, data şi revista de referate.

6. *Un rezumat*, de 10—15 rînduri dactilografiate, al conţinutului, care va reflecta cît mai fidel, într-o formă concisă şi clară, scopul şi conţinutul lucrării, va fi predat pe o foaie separată (numai pentru articole).

7. *Numele, adresa şi numărul de telefon* al autorului articolului delegat să ducă discuţiile cu redacţia şi să semneze pentru „bun de tipar" vor fi indicate, de asemenea, pe o foaie separată.

Pentru modificări redacţionale esenţiale pe manuscrise redacţia va cere aprobarea autorilor. Aceştia vor primi, în orice caz, articolul lor, în formă culeasă pentru corecturi tipografice de „bun de tipar". Corecturile trebuie efectuate după STAS 1032-59 „Corecturi tipografice". Autorii au dreptul să modifice numai greşeli tipografice sau erori; nu se va ţine seamă de modificări stilistice. Materialul corectat trebuie restituit redacţiei Revistei de Chimie în decurs de cel mult două zile.

Materialele destinate publicării vor fi trimise pe adresa: **REVISTA DE CHIMIE, Calea Plevnei, 139, telefon 49.22.60 Sect. 7 Bucureşti.**

Cosmetic toilet soaps

Soaps for beautiful women

blue danube

BLUE DANUBE
extra soap

THE TOILET SOAPS MADE FROM SUPERIOR RAW MATERIALS COMPETE WITH THE HIGHEST QUALITY SOAPS OF THE COUNTRIES SPECIALIZED IN.

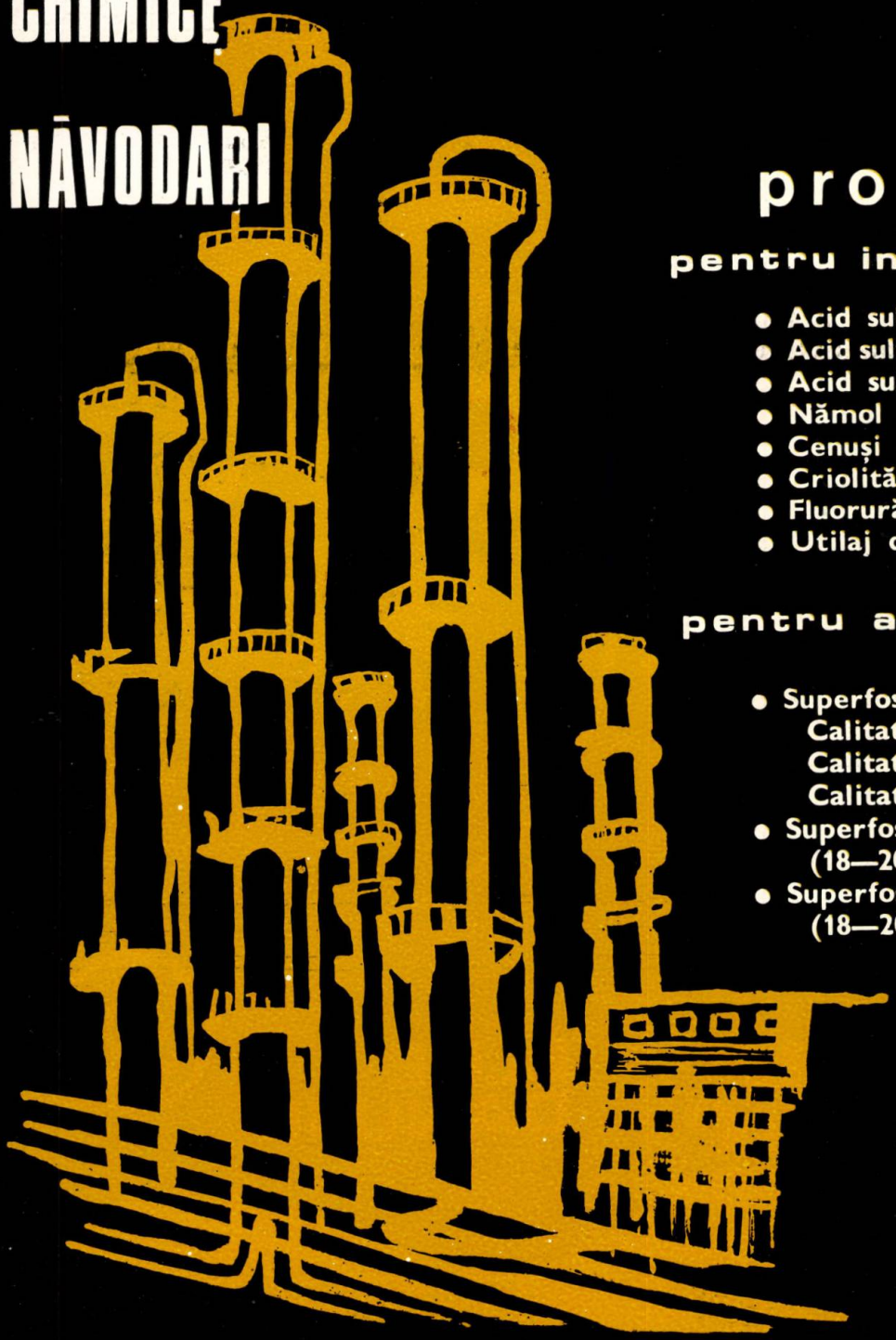
COSMETIC TOILET SOAPS TESTED BY THE HIGH MEDICAL STAFF ARE COMPATIBLE WITH EPIDERMIS

TELA

Enterprise for Soaps — 54, Şos. Colentina, Telephone: 350366, Telex: 11711 issbr
Bucharest — Romania

INDUSTRIAL CENTRAL FOR DRUGS, COSMETICS, PAINTS AND VARNISHES Bucharest, 246 Ion Şulea Bvd.

COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE NĂVODARI



produce

pentru industrie

- Acid sulfuric tehnic
- Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)
- Acid sulfuric reactiv
- Nămol selenios
- Cenuși de pirită (cu 52% Fe)
- Criolită
- Fluorură de aluminiu tehnică
- Utilaj chimic

pentru agricultură

- Superfosfat concentrat granulat
  Calitatea I (45% P_2O_5)
  Calitatea II (40% P_2O_5)
  Calitatea III (38% P_2O_5)
- Superfosfat simplu pulbere
  (18—20% P_2O_5)
- Superfosfat simplu granulat
  (18—20% P_2O_5)

CI Ch
NAVODARI

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE—CRAIOVA

ROMANIAN MEDICINES

PHARMACEUTICAL SUBSTANCES

Alkaloids from Belladonna, Analgesics, antipyretics, antirheumatics

Anaesthetics, Anti-atherogenic substances, Fermentation antibiotics, Semi-synthesis antibiotics,

Antidiabetic substances, Digitalic glycosides, Bacteriostatic sulphamides, Diuretic sulphamides,

Tranquillizers, Tuberculostatics, Vitamins,

PHARMACEUTICAL SPECIALITIES

Antibiotics, Sulphamides, Tuberculostatics, Fungicides,

Antitricomonal drugs, Antidiabetic drugs, Antehypophysal and thyroidal hormones,

Enzymes, Vitamins, Hypocholesterolemia-inducing drugs, Anorexic drugs,
Anti-allergic and calcium therapy, Tonics, trophics, reconstituents,
Anti-Parkinson drugs, Tranquillizers, Analgesics, antipyretics, antirheumatics,

Parasympathicolytics-spasmolytics, Local anaesthetics, Anti-tussive drugs, Cardiotonics, Anti-anaemic drugs,

Anticoagulants, Diuretics, Digestive enzymes Intestinal antiseptics, Choleretics,

ORIGINAL ROMANIAN DRUGS

Gerovital H_3 ®, Aslavital ®, ETO®,

Folcisteina U®, Gastrofibran ®,

Pelox, Microtablets for antibiograms,

Boicil forte, Strevital.

INDUSTRIAL CENTRAL FOR DRUGS, DYESTUFFS, COSMETICS AND LACKERS

246, Ion Şulea Bvd. BUCHAREST–ROMANIA

tigru

The domestic soap assortments satisfy the housewives all exigencies

two lions

STELA

STELA

stela

„Stela" — Enterprise for Soaps — 54, Şos. Colentina,
Telephone: 350366 Telex: 11711 issbr Bucharest—Romania

Industrial Central for Drugs, Cosmetics, Paints and Varnishes
Bucharest, 246 Ion Şulea Bvd.

O CURĂ DE NĂMOL FĂRĂ NĂMOL...
CU PRODUSUL ORIGINAL ROMÂNESC

PELOX

SOLUȚIE INJECTABILĂ,
EXTRACT LICHID DIN NĂMOL DE TECHIRGHIOL

EFECTE:

- TROFICE
- VASODILATATOARE CUTANATE
- ANTISPASTICE DECONTRACTURANTE
- ANTIINFLAMATORII
- DECONGESTIONANTE
- SEDATIVE ANTIALGICE

Se administrează numai la recomandarea medicului

Producător

INTREPRINDEREA DE MEDICAMENTE
„BIOFARM" — BUCUREȘTI

Exportator:

CHIMIMPORTEXPORT
București — România
Bd. Republicii nr. 10

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI
Bd. Ion Șulea 246, București

DE LA

Articole din lînă,
mătase și
fibre sintetice

LA

Zefir și alte
țesături din
bumbac, in, cînepă

Intreprinderea de detergenți Timișoara

Calea Buziașului nr. 3—5; Telefon: 13713; Telex: 013281

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI

Bd. Ion Sulea 246, București

CARBON BLACK * NOIR DE FUMÉE

ROMANIAN * РУМЫНСКАЯ САЖА * ROUMAIN

* RUMÄNISCHER RUSS HOLLÍN RUMANA *

REBONEX

Rebonex®,
superior product with excellent qualities and performances!

Negru de fum Rebonex®,
produs superior cu înalte calităţi şi performanţe

ÎNSEAMNĂ:

- **realizarea la un nivel superior a tuturor tipurilor de anvelope;**
- **o bogată gamă sortimentală de articole tehnice din cauciuc**

Negru de fum Rebonex®,

ASIGURĂ:

- **un randament excepţional în exploatare**

Producer

COMBINATUL PETROCHIMIC PITEŞTI

Şos. Giurgiului 127
Tel. 32049
Telex: 018236;
018248
ROMANIA

Exporter

CHIMIMPORTEXPORT

Bd. Republicii 10
Tel. 160636
Telex: 011184;
011185
Bucureşti
ROMANIA

REBONEX

CREȘTEREA MONOCRISTALELOR DE SILICIU ÎN VID ȘI ÎN MEDIUL GAZOS FĂRĂ CREUZETE CU AJUTORUL INSTALAȚIEI DE INDUCȚIE CU ÎNALTĂ FRECVENȚĂ „CRISTAL—106"

„CRISTAL-106" — funcționează în atmosfera fără vapori de acizi, baze și praf bun conducător de electricitate, la o temperatură a aerului între + 10°C și + 40°C.

„CRISTAL-106" — permite realizarea topiturii cu ajutorul unui inductor:
* cu diametrul interior MAI MARE decît diametrul lingoului (cursa utilă se efectuează prin deplasarea laterală a inductorului topitor, iar cursa de întoarcere — fără deplasarea laterală)
* cu diametrul interior MAI MIC decît diametrul lingoului (cursa utilă se efectuează prin deplasarea laterală a inductorului topitor, iar cursa de întoarcere cu inductorul topitor deplasat în afara lingoului).

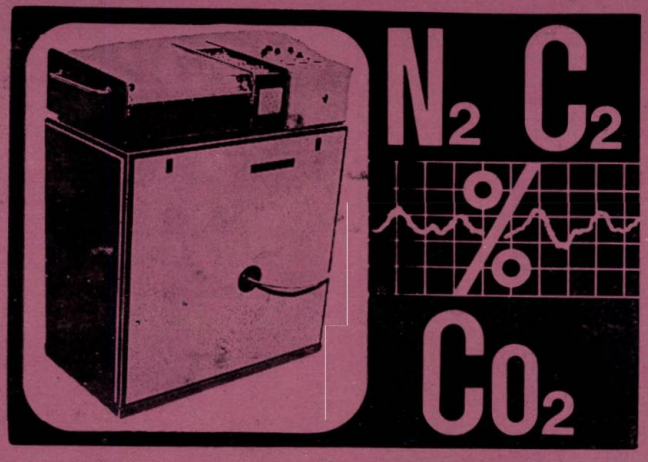
„CRISTAL-106" — este compus din cuptor, generator-redresor și instalația de programare și urmărire automată a diametrului lingoului programat (de obținut).

„CRISTAL-106" — productivitatea medie	120 g/h
—diametrul lingoului (de obținut)	50 mm
—lungimea lingoului (de obținut)	550 mm

Exportator **V/O TECHMASHEXPORT**

U.R.S.S., MOSCOVA B—330, Str. Mosfilmovskaia, 35, Telex: 7568

PUBLICOM



Spectrometrul de masă MX—6202

aparat pentru cercetarea schimbului de gaze al organismului uman în condiții clinice.

DESTINAT STUDIULUI FIZIOLOGIEI RESPIRAȚIEI, STABILIRII DIAGNOSTICULUI ANUMITOR BOLI, ANALIZEI CHIMICE, CONTROLULUI RESPIRAȚIEI ÎN TIMPUL INTERVENȚIILOR CHIRURGICALE PRIN ANALIZA SIMULTANĂ A CONȚINUTULUI DE AZOT, OXIGEN ȘI BIOXID DE CARBON ÎN AERUL EXPIRAT.

Caracteristici tehnice generale:

Posibilitatea înregistrării masei fiecărui component, u.a.m.	12÷44
Intervalul de măsură, % de volum	
N_2 și O_2	0÷10;0÷100
CO_2	0÷10

Exportator: V/O **Techsnabexport**

U.R.S.S., MOSCOVA, Telex: 7628

PUBLICOM

POLICOLOR

O feră:

L acuri și emailuri carbamidice pentru mobilă

I mportante sortimente de emailuri cu uscare la cuptor

C erneluri poligrafice pentru toate sistemele de imprimare

O gamă largă de cerneluri pentru diferite suporturi de imprimare

L acuri poliesterice nesaturate pentru finisarea mobilei

O paletă bogată de vopsele

R ășini poliesterice și epoxidice pentru industrie

POLICOLOR

Întreprindere de lacuri și vopsele
București
Bd. Ion Șulea 309, sector 4

INFORMAȚII ȘI ASISTENȚĂ TEHNICĂ:

Centrul de cercetări pentru protecții anticorosive, lacuri și vopsele
București,
Bd. Ion Șulea 309
Telefon:
43.34.75; 43.01.20

MAGAZINUL DE PREZENTARE:
București, str. Covaci 4, telefon 14.90.65

CENTRALA DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI
Bd. Ion Șulea 246, București

INTREPRINDEREA DE COLORANȚI COLOROM—CODLEA

Str. Armatei, 27 Telefon: 51301-2-3 Telex: 012251

produce pentru industria textilă:

Coloranți—direcți, direcți rezistenți la lumină, de sulf, de cadă, acizi, acizi cu rezistențe superioare, acizi cromatabili, Magra, Melacril®, semilînă, de dispersie, reactivi

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI

București, Bd. Ion Șulea, 246

E 1446

R

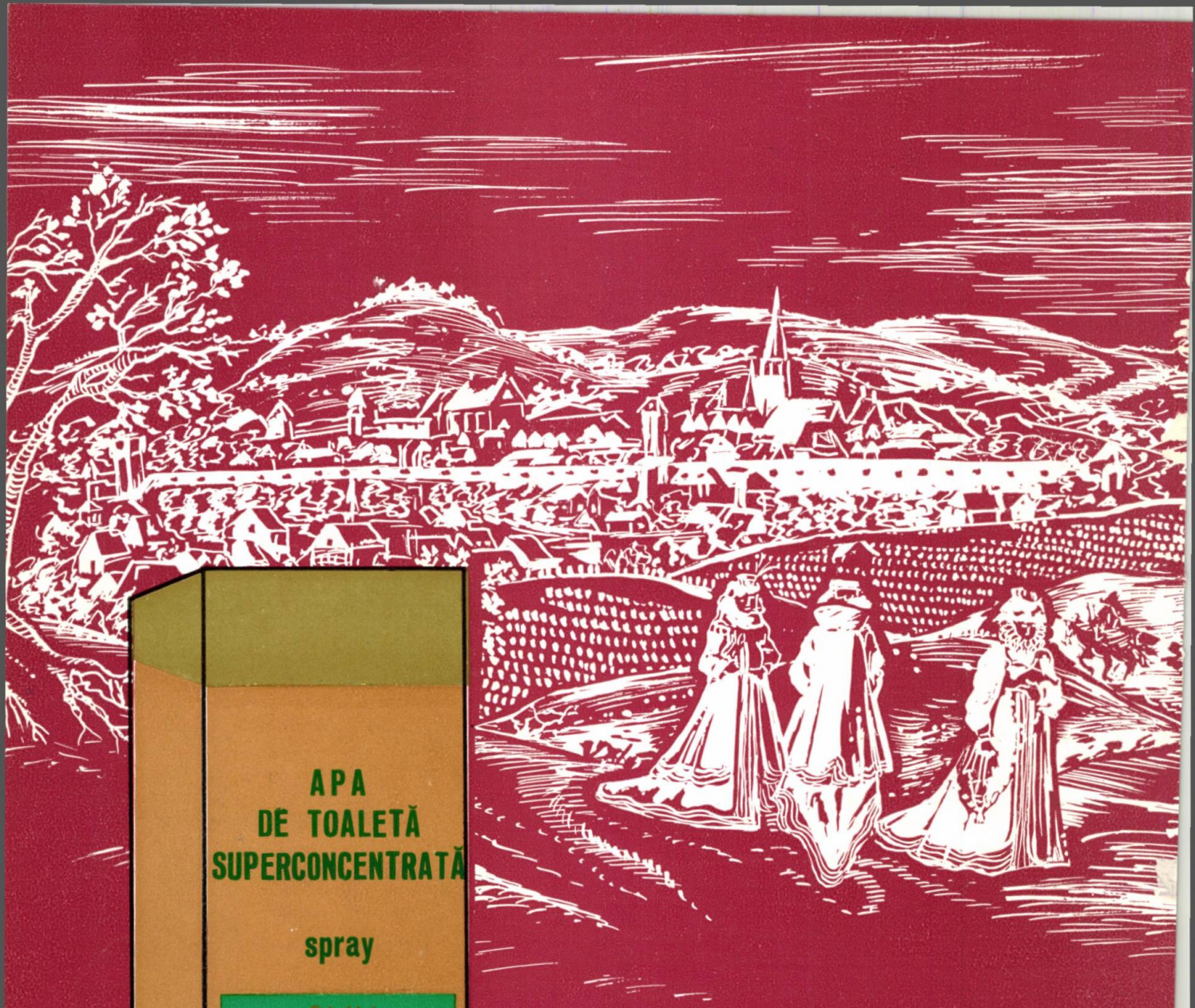
REFERALNA

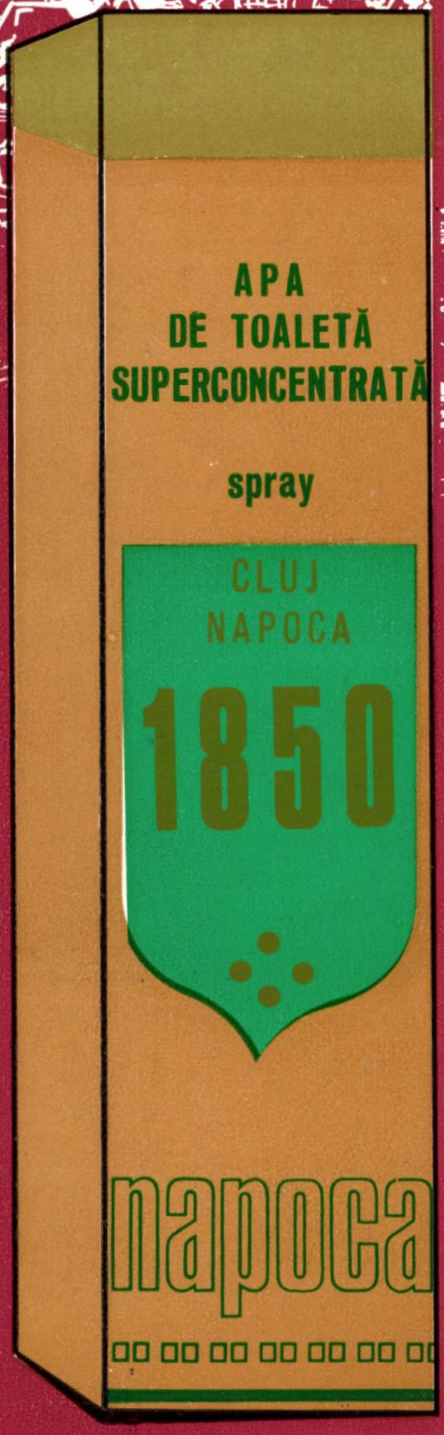
revista de chimie

* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

octombrie 1975
10
vol. 26 * pag. 805-892

* INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETARI CHIMICE * BUCURESTI-ROMANIA *





UN MESAJ MODERN
DIN EPOCA TRECUTĂ

Miros plăcut, discret, persistent
datorită conţinutului bogat
în uleiuri eterice naturale

Întreprinderea de produse cosmetice
„FARMEC" Cluj-Napoca
str. Henri Barbusse nr. 16
Telefon: 25872; Telex: 31310

farmec

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE,
COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI
București, Bd. Ion Sulea 246

MŰSZAKI KÖNYVTÁR

revista de chimie

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

- chimie
- inginerie chimică
- utilaj chimic

octombrie 1975
10
vol. 26 • pag. 805–892

M. IOVU şi E. VOINA
Bisfosfiţi şi bisfosfaţi aromatici 805

I. MUJA şi I. ZUGRĂVESCU
Alchilarea pseudocumenului cu propena. II. Studiul parametrilor şi al selectivităţii procesului 810

V. PETRESCU şi S. PETRESCU
Procesul de descărcare a clorului în săruri topite. I. Aspecte teoretice 814

T. MASALSCKY, I. FARCAŞ, ŞT. DESPA, R. POPESCU şi D. GRIGORIU
Utilizarea coeficienţilor de activitate la diluţie infinită drept criteriu de triere a solvenţilor selectivi destinaţi separării prin extracţie a hidrocarburilor aromatice 818

A. RUSSU şi M. DIMA
Maturarea oxidului hidratat de aluminiu 822

I. SOLACOLU, M. MAVRODIN-TĂRĂBÎC şi I. ONACA
Conversia în energie electrică a energiei chimice a combustibililor solizi în sisteme prevăzute cu pile de combustie 827

I. GRIGORIU, I. BALASANIAN şi I. SOLERIU
Modelarea reactoarelor de prăjire a piritelor în strat fluidizat 832

O. SMIGELSCHI
Calculul aparatelor de tip coloană cu amestecare axială a unei faze 838

L. ONICIU, I. CSONKA-HORVAI şi L. D. BOBOŞ
Electrodepunerea aliajelor Cu-Pb folosite în straturile de glisare a cuzineţilor 842

O. GEORGESCU, A. VLAD, F. CHIRILĂ şi C. ANDREI
Aspecte privind efectul dispersant şi inhibitor al unor substanţe organice în sistemele de răcire cu apă recirculată 847

F. BARCA, V. NEATU, M. POPA şi I. CONSTANTINESCU
Posibilităţi de valorificare chimică complexă a cenuşilor de termocentrală 853

C. N. ZAHARIA
Aparatura utilizată în spectrofluorimetrie 859

A. ŞERBĂNESCU, GH. BĂNĂŢEANU, T. FEDIN şi S. BADEA
Cercetarea şi determinarea microcantităţilor de metale din păcuri şi cocsuri de petrol prin spectrofotometria de absorbţie atomică şi prin spectrofotometria de emisie în flacără 863

C. LAZĂR, GR. POPA şi C. CRISTESCU
Determinarea spectrofotometrică a osmiului în prezenţa iridiului şi a platinei. XI 870

E. HOPÎRTEAN, M. JURAT şi A. MAŞA
Electrodul de sticlă amoniu-sensibil. Realizare, caracterizare şi aplicaţii analitice 872

ST. MIHALKA şi A. RESMANN
Compararea erorilor la dozarea aurului din minereuri prin metode docimazice, spectrofotometrice şi de absorbţie atomică 875

Noutăţi pe meridiane 880

Documentare 886

Brevete 821, 862

Recenzii 858, 891

COPERTA: Combinatul petrochimic Piteşti. Vedere parţială.

CONTENTS

M. IOVU, E. VOINA
Aromatic Bisphosphites and Bisphosphates 805

I. MUJA, I. ZUGRĂVESCU
The Alkylation of Pseudocumen with Propene. II.A Study on the Parameters and the Selectivity of the Process 810

V. PETRESCU, S. PETRESCU
The Chlorine Discharge Process in Melted Salts. I. Theoretical Aspects 814

T. MASALSCKY, I. FARCAŞ, ST. DESPA, R. POPESCU, D. GRIGORIU
The Use of the Activity Coefficient at Infinite Dilution as Selection Criterion of Solvents for the Separation by Extraction of the Aromatic Hydrocarbons 818

A. RUSSU, M. DIMA
The Maturation of the Hydrated Aluminium Oxide 822

I. SOLACOLU, M. MAVRODIN–TĂRĂBÎC, I. ONACA
The Conversion into Electric Energy of the Chemical Energy of Solid Fuels in Systems Designed with Combustion Piles 827

I. GRIGORIU, I. BALASANIAN, I. SOLERIU
The Modelling of Pyrites Roasting Reactors in Fluidised Layer 832

O. SMIGELSCHI
The Calculus of Apparatus of the Type Column with Axial Mixing of a Phase 838

L. ONICIU, J. CSONKA-HORVAI, L. D. BOBOŞ
The Electrodepositing of Cu-Pb Alloys Used in Bearing Sliding Layers 842

O. GEORGESCU, A. VLAD, F. CHIRILĂ, C. ANDREI
Some Aspects concerning the Dispersing and Inhibitory Effect of Several Organic Substances in Cooling Systems with Recirculating Water 847

F. BARCA, V. NEATU, M. POPA, I. CONSTANTINESCU
Possibilities for a Complex Chemical Turning to Account of Thermopower Stations 853

C. N. ZAHARIA
The Apparatus Used in Spectrofluorimetry 859

A. ŞERBĂNESCU, GH. BĂNĂŢEANU, T. FEDIN, S. BADEA
The Study and Determination of Metal Microquantities in Fuel Oils and Petroleum Cokes by Atomic Absorption Spectrophotometry and by Flame Emmission Spectrophotometry 863

C. LAZĂR, GR. POPA, C. CRISTESCU
The Spectrophotometric Determination of Osmium in the Presence of Iridium and Platinum. XI 870

E. HOPÎRTEAN, M. JURAT, A. MAŞA
The Ammonium-Sensitive Glass Electrode. Production, Characterization and Analytical Applications 872

S. MIHALKA, A. RESMANN
Comparing the Errors in Gold Determination in Ores by Docimasic, Spectrophotometric and Atomic Absorption Methods 875

Those interested in getting in touch with the authors are invited to address to: Revista de Chimie, Calea Plevnei, 139, Bucureşti, C.P. 2010

СОДЕРЖАНИЕ

М. ИОВУ, Е. ВОЙНА
Ароматические бифосфиты и бифосфаты 805

И. МУЖА, И. ЗУГРЭВЕСКУ
Алкилирование псевдокумола пропеном II. Изучение параметров и селективности процесса. 810

В. ПЕТРЕСКУ, С. ПЕТРЕКСУ
Процесс разрядки хлора в расплавленных солях I. Теоретические аспекты. 814

Т. МАСАЛЬЦКИ, И. ФАРКАШ, ШТ. ДЕСПА, Р. ПОПЕСКУ, Д. ГРИГОРИУ
Применение коэффициентов активности при бесконечном разбавлении в качестве критерия для выбора селективных растворителей для экстракционного разделения ароматических углеводородов. 818

А. РУССУ, М. ДИМА
Матурация гидратированной окиси алюминия 822

И. СОЛАКОЛУ, М. МАВРОДИН-ТЭРЭБЫК, И. ОНАКА
Конверсия химической энергии твердых топлив в электроэнергию в системах, предусмотренных топливными ячейками 827

И. ГРИГОРИУ, И. БАЛАСАНИЯН, И. СОЛЕРИУ
Моделирование реакторов для обжига пиритов в кипящем слое. 832

О. СМИРГЕЛСКИ
Расчет аппаратов колоночного типа с аксиальным перемешиванием одной из фаз. 838

Л. ОНИЧИУ, Ж. ЧОНКА-ХОРВАЙ И Л. Д. БОБОШ
Электроосаждение Cu-Pb-сплавов применяемых для слоев скольжения втулок. 842

О. ДЖОРДЖЕСКУ, А. ВЛАД, Ф. КИРИЛЭ, К. АНДРЕЙ
В связи с диспергирующим и ингибиторным эффектом некоторых органических веществ в охладительных системах с рециркулированной водой. 847

Ф. ФАРКА, В. НЕАГУ, М. ПОПА, И. КОНСТАНТИНЕСКУ
Возможности комплексной химической переработки термоцентральных зол. 853

К. Н. ЗАХАРИЯ
Аппаратура применяемая в спектрофлуоро-метрии 859

А. ШЕРБЭНЕСКУ, Г. БЭНЭЦЕАНУ, Т. ФЕДИН, С. БАДЯ
Исследование и определение микроколичеств металлов в мазутах и нефтяных коксах при помощи атомно— емиссионной спектрофотометрии. 863

К. ЛАЗЭР, ГР. ПОПА, К. КРИСТЕСКУ
Спектрофотометрическое оперделение осмия в присутствии иридия и платины. 870

Е. ХОПЫРТЯН, М. ЖУРАТ, А. МАША
Стеклянный электрод чувствительный к аммонию Реализация, характеризация и применение в аналитических целях. 872

С. МИХАЛКА, А. РЕСМАНН
Сравнение погрешностей при определении золота в рудах доцимазическим, спектрофотометрическим и атомноабсорционным путем. 875

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, 139 Bucureşti, C.P. 2010

INHALT

M. IOVU, E. VOINA
Aromatische Biphosphate und Biphosphite 805

I. MUJA, I. ZUGRĂVESCU
Alkylierung des Pseudokumens mit Propen. II. Untersuchung der Parameter und der Selektivität des Prozesses 810

V. PETRESCU, S. PETRESCU
Entladungsprozess des Chlors in Salzschmelzen. I. Theoretische Aspekte 814

T. MASALSCKY, I. FARCAŞ, ST. DESPA, R. POPESCU, D. GRIGORIU
Anwendung der Aktivitätskoeffizienten bei unendlichen Dilution, als Auswahlkriterium der selektiven Lösungsmittel für Trennung der aromatischen Kohlenwasserstoffe durch Extraktion 818

A. RUSSU, M. DIMA
Alterung des hydrierten Aluminiumoxyds 822

I. SOLACOLU, M. MAVRODIN-TARABÎC, I. ONACA
Konversion der chemischen Energie fester Brennstoffe in mit Brennstoffzellen versehenen Systemen, in elektrische Energie 827

I. GRIGORIU, I. BALASANIAN, I. SOLERIU
Modellierung der Röstreaktoren der Pyrite in Wirbelschicht 832

O. SMIGELSCHI
Berechnung der Kollonenapparate mit axialer Mischung, einer Phase 838

L. ONICIU, J. CSONKA-HORVAI, L. D. BOBOŞ
Elektrische Anlagerung der für Gleitschicht der Lagerschalen verwendeten Cu-Pb-Legierungen 842

O. GEORGESCU, A. VLAD, F. CHIRILĂ, C. ANDREI
Aspekte des dispergierenden und inhibitorischen Effekts einiger organischen Stoffe in Kühlsystemen mit wiedereingepressten Wasser 847

F. BARCA, V. NEAŢU, M. POPA, I. CONSTANTINESCU
Möglichkeiten der komplexen, chemischen Nutzung der von Wärmekraftwerken anfallenden Asche 853

C. N. ZAHARIA
In Spektrofluorimetrie angewandte Apparatur 859

A. ŞERBĂNESCU, GH. BĂNĂŢEANU, T. FEDIN, S. BADEA
Untersuchung und Bestimmung metallischer Mikroquantitäten in Teeren und Ölkoks durch atomare Absorbtionsspektrophotometrie und Emissionsflammspektrophotometrie 863

C. LAZĂR, GR. POPA, C. CRISTESCU
Spektrophotometrische Bestimmung des Osmiums in Gegenwart von Iridium und Platin. XI 870

E. HOPÎRTEAN, M. JURAT, A. MAŞA
Ammonium-sensible Glaselektrode. Realisierung, Charakterisierung und anlytische Anwendungen 872

S. MIHALKA, A. RESMANN
Vergleich der Fehler in der Bestimmung des Goldes in Erzen durch dozimasische, spektrophotometrische und Methoden der atomaren Absorbtion 875

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, Calea Plevnei, 139, Bucureşti, C.P. 2010

SOMMAIRE

M. IOVU, E. VOINA
Bisphosphites et bisphosphates aromatiques 805

I. MUJA, I. ZUGRĂVESCU
L'alkylation du pseudocumen avec le propène. II. Etude des paramètres et de la sélectivité du processus 810

V. PETRESCU, S. PETRESCU
Le processus de décharge du chlore dans les sels fondus. I.Aspects théoriques 814

T. MASALSCKY, I. FARCAŞ, ST. DESPA, R. POPESCU, D. GRIGORIU
L'utilisation des coefficients d'activité en dilution infinie comme critère de triage des solvants sélectifs destinés à la séparation par extraction des hydrocarbures aromatiques 818

A. RUSSU, M. DIMA
La maturation de l'oxyde hydraté d'aluminium 822

I. SOLACOLU, M. MAVRODIN-TĂRĂBÎC, I. ONACA
La conversion en énergie électrique de l'énergie chimique des combustibles solides dans des systèmes prévus de piles de combustion 827

I. GRIGORIU, I. BALASANIAN, I. SOLERIU
Le modelage des réacteurs pour le grillage des pyrites en couche fluidisée 832

O. SMIGELSCHI
Le calcul des appareils du type colonne avec mélange axial d'une phase 838

L. ONICIU, J. CSONKA-HORVAI, L. D. BOBOŞ
Le dépôt électrique des alliages de Cu-Pb utilisés dans les couches de glissage des coussinets 842

O. GEORGESCU, A. VLAD, F. CHIRILĂ, C. ANDREI
Aspects concernant l'effet dispersant et inhibiteur de certaines substances organiques dans les systèmes de refroidissement à eau de circulation 847

F. BARCA, V. NEATU, M. POPA, I. CONSTANTINESCU
Possibilités de mise en valeur chimique complexe des cendres des centrales thermiques 853

C. N. ZAHARIA
L'appareillage utilisé en spectrofluorimétrie 859

A. ŞERBĂNESCU, GH. BĂNĂŢEANU, T. FEDIN, S. BADEA
L'étude et la détermination des microquantités de métaux dans les mazouts et les cokes de pétrole par spectrophotométrie d'absorption atomique et par spectrophotométrie d'émission à flamme 863

C. LAZĂR, GR. POPA, C. CRISTESCU
La détermination spectrophotométrique de l'osmium en présence de l'irridium et du platine. XI 870

E. HOPÎRTEAN, M. JURAT, A. MAŞA
L'électrode de verre ammonium-sensible. Production, caractérisation et applications analytiques 872

S. MIHALKA, A. RESMANN
Comparaison des erreurs dans le dosage de l'or des minerais par des méthodes docimasiques, spectrophotométriques et d'absorption atomique 875

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Bucureşti, C.P. 2010

Tovarășa acad. dr. ing. Elena Ceaușescu a primit delegația oamenilor de știință din Ecuador

În ziua de 7 octombrie, tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu, directorul general al Institutului central de cercetări chimice, a primit delegația oamenilor de știință din Ecuador, condusă de prof. dr. Acosta Solis, președintele Institutului Ecuadorian de Științe Naturale, care a întreprins o vizită în țara noastră.

La întrevedere a participat Gonzalo Paredes Crespo, însărcinatul cu afaceri ad-interim al Ecuadorului la București.

Cu prilejul vizitei la Institutul de cercetări chimice din București prof.dr. Acosta Solis, în numele oamenilor de știință ecuadorieni, a arătat, în cuvîntul său de salut, că Institutul de Științe Naturale, care este cel mai important for științific și cultural din Ecuador, avînd ca membri pe cei mai de seamă reprezentanți ai cercetării și învățămîntului superior din această țară și din străinătate, este deosebit de onorat și se bucură că în luna ianuarie 1975 tovarășa acad.dr.ing. Elena Ceaușescu a fost aleasă membru de onoare al Institutului Ecuadorian de Științe Naturale. Acest fapt, cît și bunele relații existente între țările și popoarele noastre creează condiții favorabile unei colaborări rodnice între oamenii de știință români și ecuadorieni.

În timpul discuțiilor au fost abordate probleme privind extinderea colaborării dintre România și Ecuador în domeniul chimiei și în alte importante domenii de activitate ale științei și învățămîntului superior. În acest cadru s-a subliniat că cercetătorii din cele două țări pot să contribuie la rezolvarea unor cercetări pentru explorarea și folosirea mai bună a rezervelor naturale de materii prime și materiale, a produselor agricole, silvice și industriale, pentru dezvoltarea economică și socială, pentru progresul și bunăstarea țărilor și popoarelor noastre.

* * *

Tovarășa acad. dr. ing. Elena Ceaușescu a primit pe consilierul pentru știință și tehnologie al președintelui S.U.A.

Tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu, directorul general al Institutului central de cercetări chimice a primit în ziua de 10 octombrie a.c. pe doctor H. Guyford Stever, consilierul pentru știință și tehnologie al președintelui S.U.A. și doctor Oswald Ganley, adjunct al asistentului secretarului de stat pentru probleme privind tehnologii avansate și aplicative, care a făcut o vizită în țara noastră, la invitația Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie.

A fost de față Harry Barnes jr., ambasadorul S.U.A. la București.

Cu acest prilej, dr. H. Guyford Stever a transmis tovarășei Elena Ceaușescu un salut călduros din partea președintelui S.U.A., Gerald Ford, și a doamnei Ford, precum și din partea oamenilor de știință americani.

Mulțumind, tovarășa Elena Ceaușescu a adresat, la rîndul său, cele mai bune urări președintelui Gerald Ford și doamnei Ford, precum și oamenilor de știință din S.U.A.

Cu ocazia vizitei la Institutul de cercetări chimice — ICECHIM, între tovarășa Elena Ceaușescu și oaspeți a avut loc un schimb de păreri cu privire la posibilitățile de dezvoltare și diversificare în continuare a colaborării și cooperării dintre oamenii de știință români și americani în domeniul chimiei și în alte domenii ale activității științifice.

S-a subliniat în acest context contribuția tot mai mare pe care oamenii de știință din cele două țări o pot aduce la progresul umanității, la cauza înțelegerii și colaborării între națiuni.

Întrevederea s-a desfășurat într-o atmosferă prietenească.

MIRCEA IOVU
ECATERINA VOINA

Bisfosfiți și bisfosfați aromatici

D.C. 547.558.1

The synthesis is presented of 12 new aromatic bisphosphites and bisphosphates using the condensation reaction of the xylenylchlorhydrines of the phosphorous and phosphoric esters with dian (bisphenol A) and hydroquinone in the presence of triethylamine and in benzene as solvent. The bisphosphites and bisphosphates synthesized are characterised by means of U.V., I.R. and R.M.N. spectra.

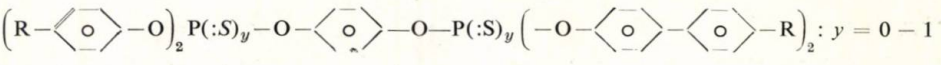
Într-o lucrare publicată anterior [1], s-a descris sinteza și proprietățile chimice ale tris(*p*-ciclohexilfenil) fosfitului care poate fi întrebuințat ca stabilizator pentru policarbonați.

Într-o altă lucrare [2], s-au prezentat noi esteri fosforoși de formulă generală $(Ar—CH_2—Ar'—O)_3P$, în care Ar' reprezintă un nucleu benzenic ce poate fi substituit cu unul sau doi radicali metil și esterii fosforici corespunzători $(Ar—CH_2—Ar'—O)_3PO$ care pot fi considerați ca stabilizatori pentru polimeri sintetici și protectori speciali ai cauciucurilor sintetice împotriva oxigenului și ozonului.

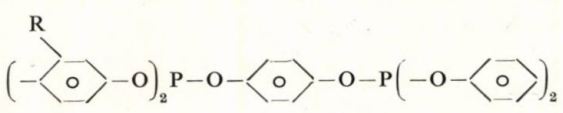
Sinteza unor fosfiți micști de formulă generală $(Ph—CH_2—Ar—O)_2P—O—C_6H_4—Ph$ și a fosfaților corespunzători fosfiților, în care, Ar reprezintă un nucleu benzenic ce poate fi substituit cu radicali metil, care pot fi folosiți ca stabilizatori pentru policlorura de vinil și pentru cauciucuri sintetice, a constituit obiectul altei lucrări [3].

Datorită interesului pe care îl prezintă bisfosfiții de tipul

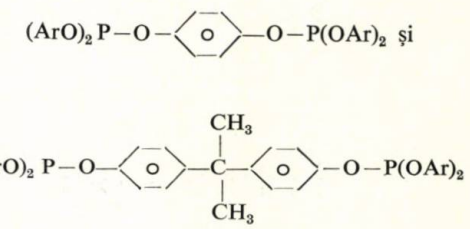
folosiți ca aditivi pentru polipropilenă [4], bisfosfiții si bistiofosfații de formulă generală:



considerați ca foarte buni aditivi pentru lubrifianți [5], precum și bisfosfiții de formulă generală:



folosiți ca adaosuri în uleiurile lubrifiante care, spre deosebire de sărurile de zinc ale diesterilor, 0,0-dialchilici ai acidului fosforoditioic, nu dau depuneri de reziduuri și se pot folosi la temperaturi mai ridicate [6], s-a trecut la sinteza bisfosfiților de formulă generală



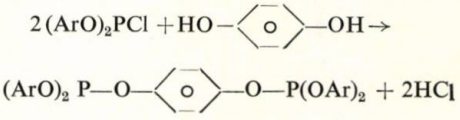
în care radicalul Ar este substituit cu doi radicali metil și a bisfosfaților corespunzători.

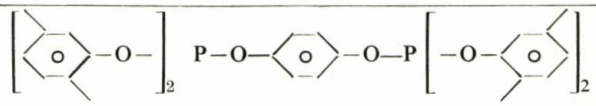
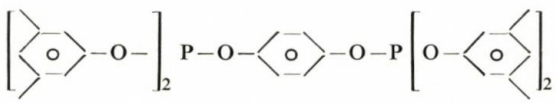
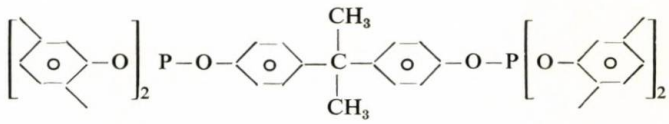
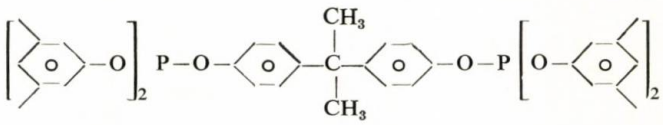
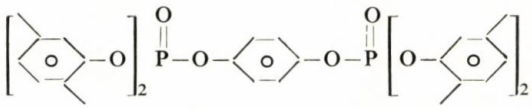
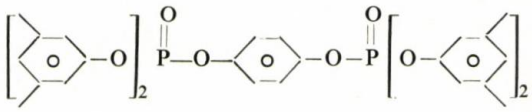
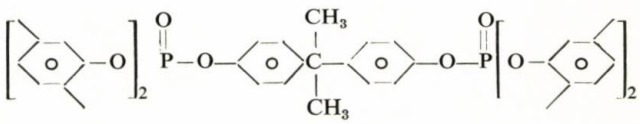
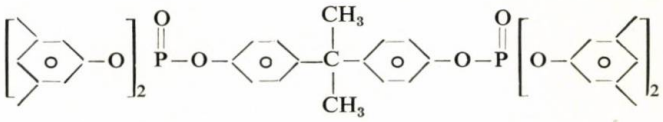
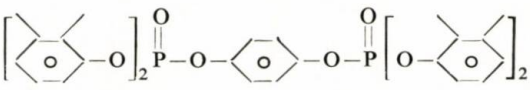
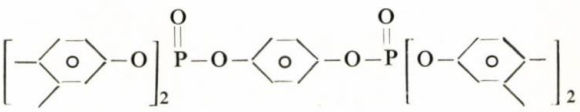
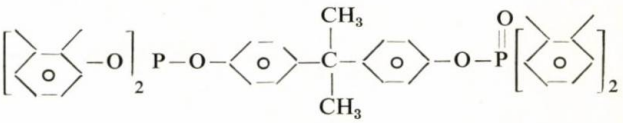
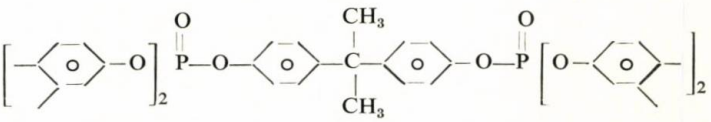
În această lucrare se prezintă rezultatele sintezei esterilor menționați pentru care s-a folosit ca materii prime hidrochinonă, dian, 2,3-dimetilfenol, 3,4-dimetilfenol, 2,5-dimetilfenol și 3,5-dimetilfenol. Sinteza bisfosfiților a fost realizată după metoda descrisă în literatură [7], astfel:

— obținerea dixilenil cloranhidridei acidului fosforos prin reacția xilenolului corespunzător cu triclorura de fosfor:

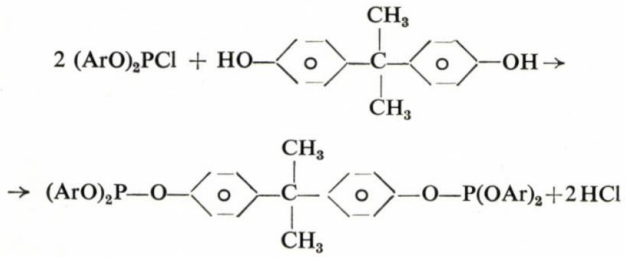
$$2\ ArOH + PCl_3 \rightarrow (ArO)_2PCl + 2\ HCl$$

— condensarea cloranhidridei, după purificare prin distilare, cu hidrochinonă sau dian.



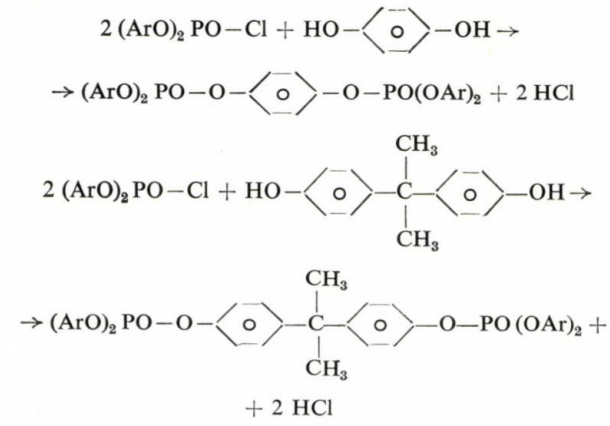
Nr. crt.	Formula structurală	Formula molecular
1		$C_{38}H_{40}O_6P_2$
2		$C_{38}H_{40}O_6P_2$
3		$C_{47}H_{50}O_6P_2$
4		$C_{47}H_{50}O_6P_2$
5		$C_{38}H_{40}O_8P_2$
6		$C_{38}H_{40}O_2P_2$
7		$C_{47}H_{50}O_8P_2$
8		$C_{47}H_{50}O_8P$
9		$C_{38}H_{40}O_8P$
10		$C_{38}H_{40}O_8P$
11		$C_{47}H_{50}O_8P$
12		$C_{47}H_{50}O_8$

P% calculat	P% determinat	d_{25}	n_D^{25}	pt°C	λ_{max} um	ε_{max}
					215	2800
9,47	9,45 9,52	1,1076	1,5680		267 272 280	3500 4059 2859
					218	37500
9,47	9,32 9,28	1,1080	1,5682		274 max. 281 dublu	4100 4100
					215	31000
8,02	7,80 7,80	1,1684	1,5764		270 max. 278 dublu	4356
8,02	7,83 7,86	1,1698	1,5755		218 275	32000 4100
					259	2400
9,03	8,92 8,98			99—100	264 max 267 dublu 273	3150 3150 3100
9,03	8,90 8,95			116	265	1560
		1,1376	1,5653		260	2200
7,70	7,80 7,82				265 max 273 dublu	2650 2650
		1,1384	1,5667		263	2150
7,70	7,78				271 285	1900 490
9,03	8,80 8,92			105—106	261	1700
				122	214	38500
					235	11000
9,03	9,08 9,10				265 273 311	6800 5300 2200
					260	2370
7,70	7,80 7,78	1,1632	1,5730		265 271	2356 1880
					220	27000
7,70	7,76 7,80	1,1646	1,5710		270 277 305	4400 4500 840



Bisfosfaţii corespunzători s-au obţinut pe o cale similară:

— condensarea oxiclorurii de fosfor cu xilenolii menţionaţi obţinîndu-se dixilenil cloranhidrida acidului fosforic şi condensarea cloranhidridei purificate, prin distilare, cu hidrochinonă şi dian după ecuaţiile:



Condensările cloranhidridelor esterilor fosforoşi şi fosforici cu dian şi hidrochinonă s-au realizat în prezenţă de trietilamină folosind ca solvent benzenul.

Rezultate şi discuţii

În tabelul 1 sînt trecute formulele celor 12 esteri bisfosfiţi şi bisfosfaţi aromatici, rezultatele analizei elementare de fosfor, temperaturile de topire ale produselor solide sau densităţile şi indicii de refracţie pentru produsele lichide. Din tabel se constată că toţi bisfosfiţii ca şi bisfosfaţii care au rezultat prin condensarea dixilenilcloranhidridei acidului fosforos sau fosforic cu dian sînt lichide uleioase cu mase moleculare mari care nu pot fi distilate. Bisfosfaţii rezultaţi prin condensarea xilenilcloranhidridei acidului fosforic cu hidrochinonă sînt substanţe solide.

În tabelă sînt prezentate de asemenea valorile lungimilor de undă maxime ca şi extincţiile maxime corespunzătoare absorbţiei compuşilor sintetizaţi în U.V. Spre deosebire de esterii sintetizaţi anterior [3], care aveau nuclee aromatice legate de un singur atom de oxigen şi posedau cîte un singur maxim de absorbţie în jurul valorii 251 nm, compuşii prezentaţi în această notă au pînă la 4 maxime de absorbţie în general deplasate la valori mai mari ale lungimilor de undă, la care corespund tranziţii electronice la energii mai mici. Existenţa nucleelor aromatice disubstituite cu oxigen, provenind de la hidrochinonă fac ca compuşii corespunzători să posede banda benzenoidă la valori mai mari, peste 270 mμ.

Analiza spectrală în I.R. a bisfosfiţilor şi bisfosfaţilor sintetizaţi, pune în evidenţă existenţa unor benzi corespunzătoare vibraţiilor de legătură P—O—(Ar) care la bisfosfiţi este deplasată spre valori mai mici, 955—960 cm^{-1}. Benzile datorate vibraţiilor de alungire (P)—O—C(Ar) sînt situate la valori cuprinse între 1 100—1 210 cm^{-1}. Esterii fosforici sînt caracterizaţi prin prezenţa benzii foarte intense datorată vibraţiilor de alungire P = O situată la 1 305—1 315 cm^{-1}, bandă care lipseşte în spectrele în I.R. ale esterilor fosforoşi. Aceasta a permis verificarea purităţii şi stabilităţii la oxidare în timp a esterilor fosforoşi.

Spectrometria de RMN pune în evidenţă existenţa diferiţilor protoni din molecule. Astfel, pentru protonii aromatici, δ are valori cuprinse între 6,70—7,30 p.p.m.

În figura 1, sînt reprezentate spectrele de RMN pentru 4,4'-bis-[di-O-(di-2,5dimetilfenil)-fosfat] 2,2'-difenilpropanului. Folosind tetrametilsilanul ca standard intern şi ca solvent tetraclorură de carbon, s-a pus în evidenţă un semnal la δ = 1,62 p.p.m. corespunzător protonilor celor doi radicali metil (centrali) proveniţi de la dian. Protonii radicalului metil substituiţi pe nucleele fenil dau cîte un semnal în funcţie de poziţia orto şi meta la δ = 2,16 şi 2,30 p.p.m.

În figura 2 este prezentat spectrul de RMN al 1,4-bis[di-O-(di-2,5-dimetilfenil)-fosfat] — benzenului în care se constată prezenţa semnalelor corespunzătoare protonilor radicalilor metil substituiţi pe nucleele aromatice la δ = 2,18—2,30 p.p.m. pentru poziţiile orto şi respectiv meta. Protonii aromatici sînt evidenţiaţi printr-un multiplet complex la valorile lui δ = 6,70—7,30 p.p.m.

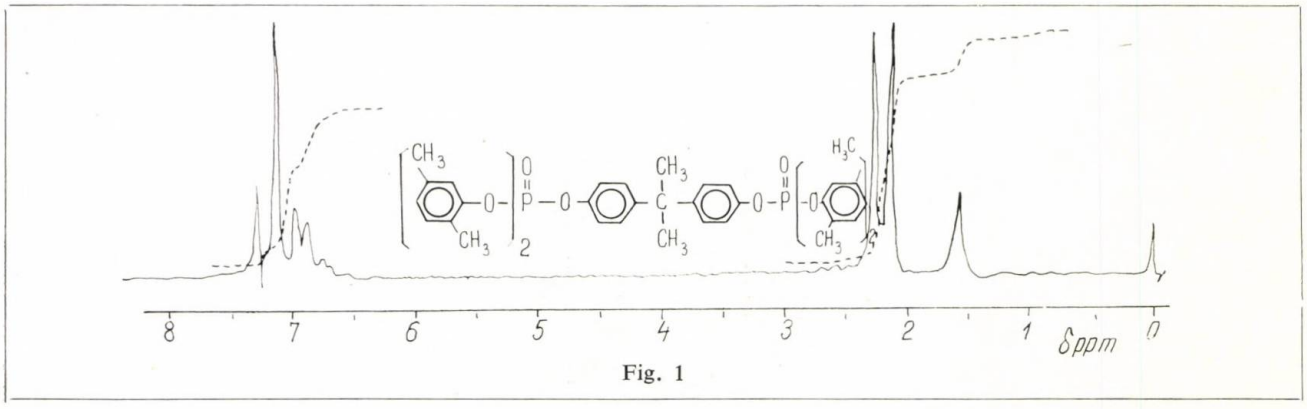


Fig. 1

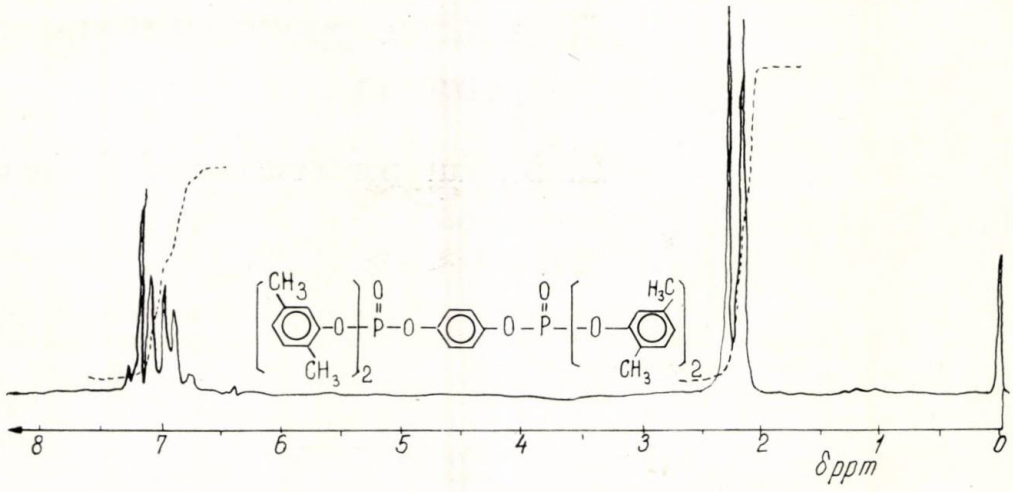


Fig. 2

Partea experimentală

Xilenolii, hidrochinona, dianul, oxiclorura de fosfor şi triclorura de fosfor folosite ca materii prime au fost produse comerciale pure.

Dozarea fosforului a fost executată prin oxidare cu amestec sulfonitric la acid fosforic şi transformarea acestuia în fosfomolibdat de amoniu [1].

Spectrele în U.V. au fost obţinute cu un aparat Spekord U.V. VIS-(Karl-Zeiss Jena).

Spectrele în IR au fost obţinute cu un aparat UR-20 Karl-Zeiss-Jena.

Spectrele de RMN au fost obţinute cu un aparat Varian A-60-A, folosind tetrametilsilanul ca standard intern şi tetraclorura de carbon ca solvent.

1. Sinteza 1,4-bis-[di-0-(di-2,5-dimetilfenil) fosfit] benzenului

Într-un balon cu fund rotund de 50 ml prevăzut cu refrigerent ascendent şi cu un tub cu clorură de calciu s-au introdus 3 g de di(2,5-dimetil) fenilcloranhidridă fosforoasă; 0,535 g hidrochinonă, 0,95 g trietilamină şi 10 ml benzen ca solvent. Raportul de combinare a fost 2:1:2. Amestecul s-a încălzit timp de 6 h după care produsul de reacţie răcit a fost filtrat cu un creuzet G_4. S-au obţinut 3,2 g (randament 90,6), produs lichid vîscos de culoare galbenă. Constantele fizice respective sînt redate în tabelul 1.

Sinteza celorlalţi bisfosfiţi aromatici s-a realizat în condiţii similare.

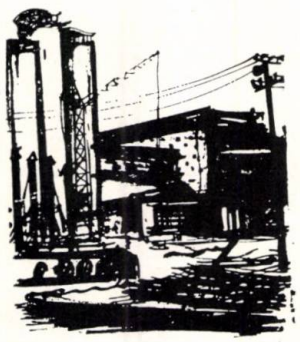
2. Sinteza 1,4-bis[-di-0-(di-2,5-dimetilfenil)-fosfat]benzenului

Într-o instalaţie similară cu cea descrisă la punctul 1, s-au introdus 2,95 g de di(2,5-dimetil)fenilcloranhidridă fosforică; 0,5 g hidrochinonă; 0,93 g trietilamină şi 10 ml benzen anhidru ca solvent. Raportul de combinare a fost 2:1:2. S-a obţinut 2,5 g produs solid (randament 72,4) care a fost recristalizat din benzină de extracţie. Constantele fizice respective sînt date în tabelul 1.

Ceilalţi esteri bisfosfiţi şi bisfosfaţi, prezentaţi în tabelul 1 au fost obţinuţi în condiţii similare.

Bibliografie

1. Iovu, M., Voina, E., Miclovici N., Analele Univ. Buc., **19**, nr. 2, 1970, p. 102.
2. Iovu, M., Voina, E., Bossony, M., Analele Univ. Buc., **22**, nr. 2, 1973.
3. Iovu M., Voina E., Revue Roumaine Chim., **20**, 1975 sub tipar
4. Orudzheva, I. M., NobruzovSh, M., Vagabova, A. A., Mamedova, P. S., Nefteperesob. Neftekim., **28**, nr. 9, 1967, p. 30.
5. Patent U.S.A. 3254027 1966.
6. Patent R.D.G. 88616, 1972.
7. Lundin, B. N., Maksimov, A. A., Kolenko, I. P., Semerneva, G. A., Tr. Inst. Khim., Akad. Nauk SSSR Ural, **13**, 1966, p. 103.



ILIE MUJA
ION ZUGRĂVESCU

Alchilarea pseudocumenului cu propena

II. Studiul parametrilor și al selectivității procesului*

D.C. 547.535.3-032:542.925.53

The influence is shown of some parameters (temperature, catalyst quantity, contact time) on the selectivity of the alkylation process of the pseudocumen with propene in the presence of aluminium chloride. The distribution of the isomers resulting from the alkylation reaction has been established by means of the spectral I.R. and R.M.N. methods.

Dianhidrida piromelitică, monomer ce cunoaște multiple aplicații tehnice, se obține industrial prin oxidarea cu aer în prezența catalizatorilor pe bază de V_2O_5 a durenului sau a altor tetraalchilbenzeni.

Cantitatea de duren (1,2,4,5,-tetrametilbenzen) în fracțiunea C_{10} de reformare catalitică este limitată, iar separarea acestuia prin cristalizări la temperaturi scăzute este dificilă.

Obținerea durenului prin sinteză este de asemenea neeconomică, prețul de cost fiind ridicat. De exemplu, în R.F. Germania prețul de cost al acestei hidrocarburi era în anul 1967 echivalent cu prețul de cost al anhidridei trimetilice [1] obținută prin oxidarea cu HNO_3 a pseudocumenului.

Datorită importanței pe care o are valorificarea superioară a pseudocumenului la obținerea de monomeri necesari sintezei polimerilor termostabili, cercetările au fost orientate în direcția obținerii, în condiții economic — avantajoase, a unor tetraalchilbenzeni, prin alchilarea cu propenă a pseudocumenului și *p*-xilenului.

L u t z [2], conducînd alchilarea pseudocumenului cu propenă la temperatura de 80—90 °C în prezența sistemului catalitic $AlCl_3$—H_2O a obținut 1,2,4,-trimetil-5-izopropilbenzen, cu un randament de 45%.

B u t t e [3] a realizat alchilarea selectivă a pseudocumenului cu propenă la temperatura de 20—80°C în prezența sistemului catalitic $AlCl_3$—CH_3NO_2—C_3H_7Cl, fracțiunea de izopropil pseudocumen conținînd 68% izomer 1,2,4,5.

În Franța, Societé d'hydrocarbures de St. Denis, a brevetat un procedeu de alchilare a pseudocumenului cu propenă și etenă [4]. Prin conducerea reacției la temperatura de 30—70°C în prezență de 0,02 moli $AlCl_3$/mol pseudocumen și la un raport molar pseudocumen: propenă de 4:1, s-a obținut, după o oră de contact 30% izopropilpseudocumen, conținutul în izomerul 1, 2, 4, 5- fiind de 75% din totalul de tetraalchilbenzen rezultat.

M o n i t a și K a g o y a [5] au alchilat pseudocumenul cu propenă la 90—160 °C în prezența unor catalizatori de tip Zeolit, obținîndu-se 90% monoizopropilpseudocumen, distribuția izomerilor formați fiind de 66% izomer 1,2,4,5- și 34% izomer 1,2,4,6.

În această lucrare se expun unele rezultate experimentale obținute în laborator referitoare la influența principalilor parametri asupra selectivității procesului de alchilare a pseudocumenului (1,2,4-trimetilbenzenului) cu propenă, în prezența clorurii de aluminiu.

Partea experimentală

Materiile prime utilizate au fost:

— pseudocumen de reformare catalitică — puritate	98% g
— propenă, puritate	99,8% g
— clorură de aluminiu, puritate	96—98% g

Instalația și modul de lucru

Alchilarea pseudocumenului cu propenă s-a efectuat într-un reactor prevăzut cu manta de răcire, echipat cu un agitator eficient de tip impeller, cu aparatură de măsură și control și cu dispozitiv barbotor pentru introducerea propenei.

Complexul catalitic se prepară în reactor prin introducerea pseudocumenului și a clorurii de aluminiu anhidre (3—4% g față de pseudocumen). După 30 min de agitare la 20 °C, clorura de aluminiu introdusă este dizolvată în pseudocumen.

Temperatura în zona de reacție este menținută la o valoare constantă prin reglarea debitului de agent de răcire și a debitului de propenă.

Sfîrșitul reacției este marcat de prezența propenei nereacționate la un contor înregistrator aflat pe linia de ieșire a gazelor din reactor.

Amestecul de reacție este trecut într-un vas de decantare, complexul catalitic (stratul inferior) este reintrodus în reactorul de alchilare, iar alchilatul este dirijat într-un vas de spălare-neutralizare echipat cu agitator. După această operație, alchilatul este

* Nota I a apărut în Rev. Chim. **23**, nr. 12, 1972, p. 717—772

uscat pe site moleculare și, în final, este supus purificării prin distilare.

Produsul de reacție lichid a fost analizat cromatografic [6] cu un aparat de tip Willy — Giede G.C.M.F. 18—3, dotat cu detector cu ionizare și temperatură programată. Coloana cromatografică a avut diametrul interior de 4 mm și lungimea de 9 m. Umplutura a fost constituită din Chromosorb P impregnat cu squalan, bentonă și dinonilftalat.

Spectrele în I.R. au fost înregistrate cu un aparat UNICAM, iar spectrele de R.M.N. au fost înregistrate cu un aparat JÖEL — 60MHz, în CCl_4 cu TMS standard intern.

Rezultate

În experimentările efectuate s-a urmărit influența temperaturii, a cantității de catalizator și a timpului de contact asupra randamentului în izopropilpseudocumen.

Influența temperaturii

S-au efectuat experiențe la temperaturile de 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70 și 80 °C, menționîndu-se invariabil raportul molar pseudocumen : propenă (1:1), timpul de reacție (3 ore), cantitatea de $AlCl_3$ (4% g), agitarea precum și debitul de alimentare cu propenă. Influența temperaturii asupra compoziției amestecului de reacție, determinată prin cromatografie, este prezentată în figura 1.

Din datele prezentate rezultă realizarea unor randamente de 97—98% izopropilpseudocumen prin conducerea procesului la temperaturi cuprinse în intervalul 5—15 °C. Creșterea temperaturii, de la 20 la 80 °C, determină o scădere a randamentului în izopropilpseudocumen de la 98 la 40%.

Influența cantității de clorură de aluminiu

În programul experimental, care a urmărit stabilirea influenței cantității de catalizator, s-au menținut invariabili ceilalți parametri: temperatura (20 °C), raportul molar reactanți (1:1), timpul de contact (2 ore), debitul de alimentare cu propenă și agitarea.

Tabelul 1

INFLUENȚA CANTITĂȚII DE $AlCl_3$ ASUPRA COMPOZIȚIEI AMESTECULUI DE REACȚIE

Cantitatea de $AlCl_3$, % gr. față de pseudocumen	Compoziția amestecului de reacție, % gr.					
	1,2,4,-TMB	1,3,5,-TMB	duren + izoduren	izopropil pseudocumen	izopropil-hemimeliten	diizopropil-xileni
2	25,7	—	—	74,5	—	—
3	13,5	—	—	86,5	—	—
3,5	6,8	—	—	93,0	—	—
4	0,5	—	—	99,0	—	—
10	0,2	0,5	1,5	95,6	1	0,5
20	0,1	2,7	3,8	86,7	3,9	2,6

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 1.

Din datele prezentate în tabelul 1 rezultă creșterea concentrației în izopropil pseudocumen de la 74 la 99% odată cu creșterea cantității de $AlCl_3$ de la 2 la 4% gr. Creșterea în continuare a cantității de catalizator are drept rezultat scăderea randamentului în izopropilpseudocumen ca urmare a intensificării reacțiilor secundare de disproporționare și izomerizare.

Influența timpului de contact este redată de figura 2, ceilalți parametri menținîndu-se constanți.

Din această reprezentare rezultă dependența liniară a concentrațiilor de pseudocumen (A) și izopropilpseudocumen (C) de debitul de alimentare cu propenă exprimat în Nl C_3H_6/h. Timpul de contact optim pentru procesul de alchilare cu propenă a pseudocumenului este de 120 min. Micșorarea timpului de contact (mărirea vitezei de alimentare cu propenă) la 60 min, duce la scăderea randamentului în izopropilpseudocumen de la 98 la 88%.

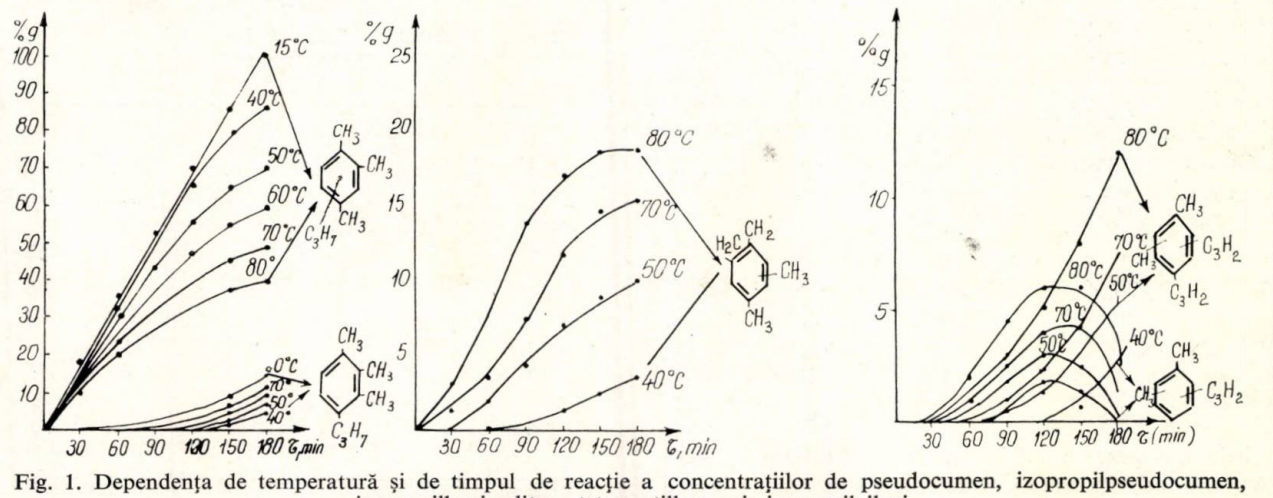


Fig. 1. Dependența de temperatură și de timpul de reacție a concentrațiilor de pseudocumen, izopropilpseudocumen, izopropilhenimeliten, tetrametilbenzeni, izopropilxileni.

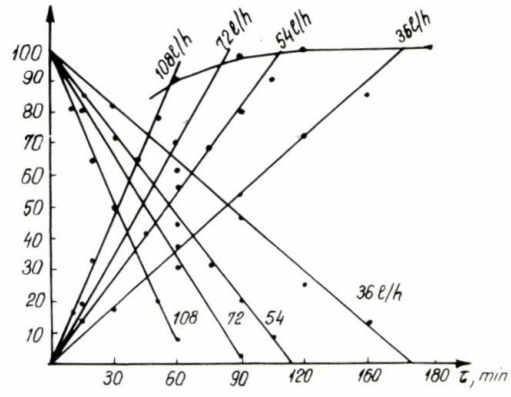


Fig. 2. Dependența de debitul de alimentare cu propenă a concentrațiilor de pseudocumen și izopropilpseudocumen.

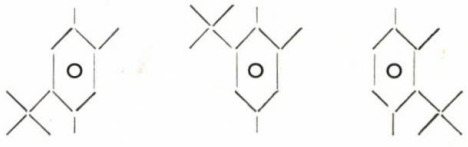
Selectivitatea procesului.

Selectivitatea procesului de alchilare a pseudocumenului cu propenă în prezența clorurii de aluminiu este determinată de reacțiile secundare de disproporționare și de izomerizare.

Rezultatele calculelor termodinamice, efectuate și publicate anterior [7], au evidențiat ireversibilitatea reacției de alchilare în intervalul 300—500 °K($Kp > 10^3$) și reversibilitatea reacțiilor paralele nedorite. Dacă reacțiile de disproporționare și izomerizare sînt favorizate de condițiile de lucru, atunci, după un anumit timp, se stabilesc echilibrele acestora și distribuția produșilor formați din reacția de alchilare nu va mai ilustra reactivitatea pozițiilor nesubstituite din inelul aromatic al pseudocumenului.

Diferențierea reacțiilor de alchilare, de izomerizare și de disproporționare din punct de vedere termodinamic a permis anticiparea acelor parametri care realizează diminuarea sensibilă a vitezei reacțiilor reversibile (reacții de control termodinamic). Astfel, la temperaturi reduse (10—20 °C) și la cantități moderate de catalizator, după 2—3 h de contact a reactanților, rezultă numai izopropilpseudocumen. Creșterea temperaturii peste 20°C va determina creșterea vitezei reacțiilor de izomerizare și disproporționare; timpul în care acestea ajung la echilibru este mic la temperaturi ridicate (3—4 h la 80°C). În aceste condiții de temperatură selectivitatea procesului scade sensibil, alături de izopropilpseudocumen fiind prezenți izopropilhemimelitenul, izopropil- și diizopropilxileni, mesitilen, duren, izoduren și compuși cu greutate moleculară mare.

Teoretic, din reacția pseudocumenului cu propenă pot rezulta izomerii:



A B C

Prin oxidare, numai izomerul cu structura 1,2,4,5,-(A) conduce la dianhidridă piromelitică, de aceea este importantă cunoașterea selectivității procesului în acest izomer. Din calculele efectuate cu ajutorul factorilor de viteze parțiale a rezultat următoarea distribuție a izomerilor, posibilă la izopropilarea pseudocumenului:

Izomer	A	B	C
Concentrația, % gr.	43,7	17	39,3

Compoziția în izomeri a fracțiunii de izopropilpseudocumen rezultată la o puritate de 99% prin fracționarea amestecului de reacție obținut la temperatura de 20°C, a fost elucidată prin metodele spectrale de analiză.

Spectrul în I.R. al izopropilpseudocumenului (fig. 3) prezintă banda de absorbție de la 875 cm^{-1} atribuită 1,2,4,5,-tetraalchilbenzenilor (fig. 4—5) și banda de la 855 cm^{-1} atribuită 1,2,4,6-tetraalchilbenzenilor (izoduren). Din spectrul lipsește banda de la 800 cm^{-1} caracteristică 1,2,3,4,-tetraalchilbenzenilor (prehniten). În favoarea acestor interpretări pledează și spectrul în I.R. al dipseudocumilmetanului (fig. 6) obținut prin reacția pseudocumenului cu paraformaldehidă în prezența de H_2SO_4 concentrat. Această reacție implică existența speciei electrofile $^+CH_2$—OH care este mai puțin reactivă datorită conjugării cu heteroatomul și, în consecință, agentul electrofil va avea timp să deceleze din toate pozițiile nesubstituite ale substratului pe cele mai reactive. Spectrul în I.R. (fig. 6) confirmă această ipoteză, din reacție nu rezultă izomerul conținînd inele benzenice 1,2,4,6,-

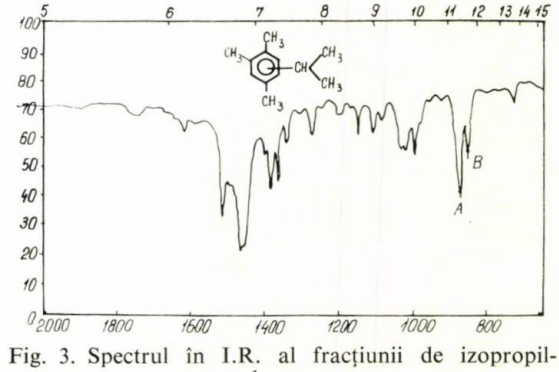


Fig. 3. Spectrul în I.R. al fracțiunii de izopropilpseudocumen.

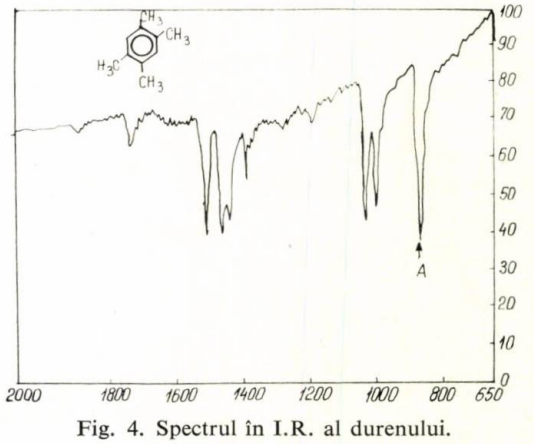


Fig. 4. Spectrul în I.R. al durenului.

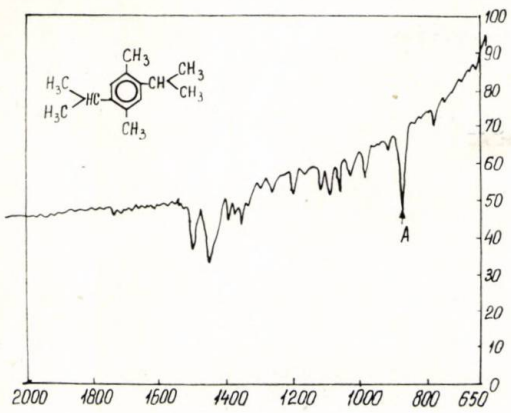


Fig. 5. Spectrul în I.R. al 1,4-dimetil-5,6-diizopropil-benzenului.

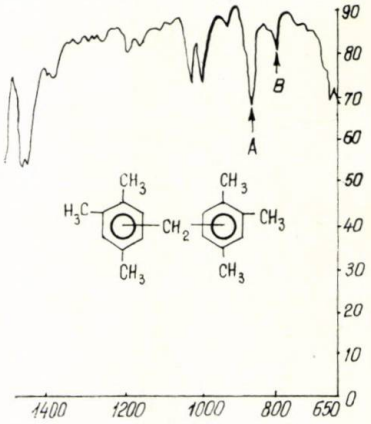


Fig. 6. Spectrul în I.R. al dipseudocumilmetanului.

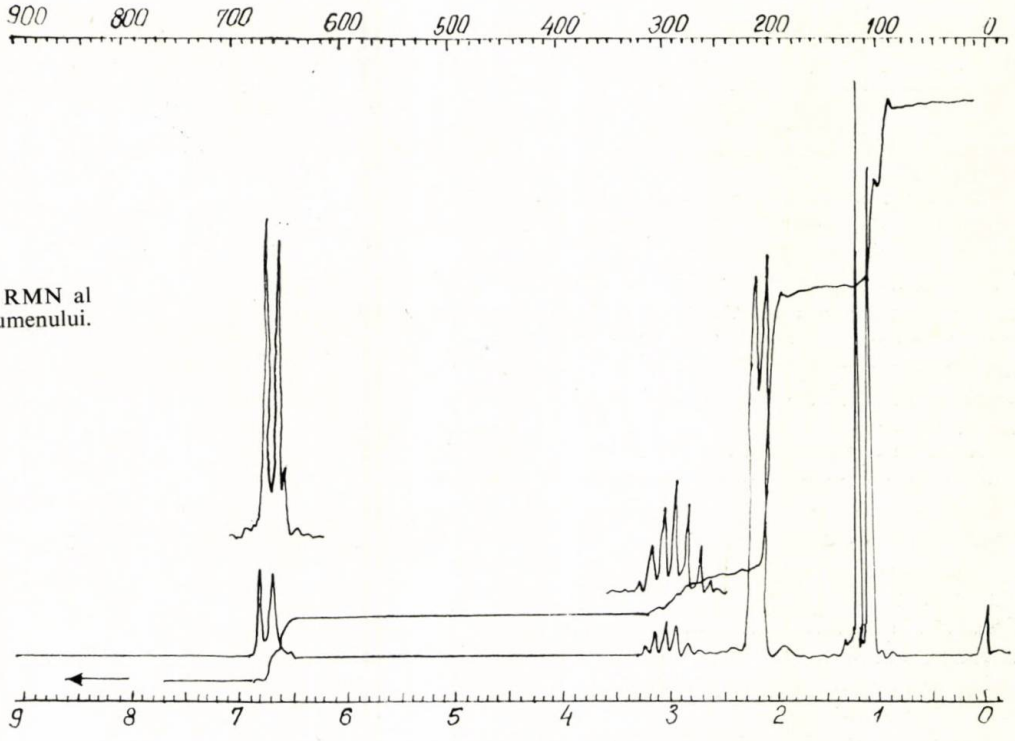
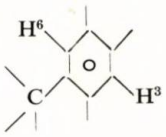
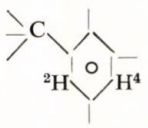


Fig. 7. Spectrul de RMN al izopropilpseudocumenului.



Structura A



Structura B

tetrasubstituite. Sînt prezente în schimb benzile caracteristice ale durenului şi prehnitenului.

Pe de altă parte, cerinţele sterice ale speciei $^{+}CH_2$—OH sînt mai modeste în comparaţie cu ale agentului electrofil prezent în reacţia de alchilare cu propenă. Cerinţele sterice ale substratului (pseudocumen) şi ale agentului electrofil, elimină formarea izomerului 1,2,3,4,-în reacţia pseudocumenului cu propenă-gaz la temperatura de 0—20 °C în prezenţa clorurii de aluminiu.

Spectrul de R.M.N. al izopropilpseudocumenului este prezentat în figura 7. Diferenţierea izomerilor a fost posibilă după spectrul semnalelor emise de protonii aromatici. Aceste semnale sînt distincte pentru fiecare proton aromatic:

$\delta(H^3) = 6{,}62$ p.p.m.; $\delta(H^6) = 6{,}75$ p.p.m. (structura A)

$\delta(H^2) = \delta(H^4) = 6{,}65$ p.p.m. (structura B)

Integrarea semnalelor emise de aceşti protoni a condus la concentraţia de $85\% \pm 1$ în izomerul 1,2,4,5 — şi $15\% \pm 1$ în izomerul 1,2,4,6,.

Concluzii

Selectivitatea mare a procesului de alchilare cu propenă a pseudocumenului în prezenţa clorurii de aluminiu este determinată de evitarea formării produşilor de izomerizare — disproporţionare şi de factorii sterici.

Evitarea reacţiilor de izomerizare-disproporţionare s-a realizat prin conducerea procesului la temperaturi de 0—20 °C în prezenţa unor cantităţi mici de catalizator cu activitate moderată.

Fracţiunea de izopropilpseudocumen conţine circa 85% izomer 1,2,4,5, şi circa 15% izomer 1,2,4,6- şi poate fi utilizată ca atare la oxidarea cu aer pe catalizatori de V_2O_5.

Bibliografie

1. * * * „World Petrol Congr." (7th Proc) 1964.
2. Lutz, E. F., Patent S.U.A., 3132607, 1970.
3. Butte, W., Patent S.U.A. 3398207, 1966.
4. * * * Patent Franţa 1531632, 1968
5. * * * C.A. 77, nr. 17, 113436 e 1972.
6. Diaconeasa, V., Muja, I., Tolan, M., „Analisis", 1, nr. 4, 1972, p. 294.
7. Muja, I., Zugrăvescu, I., Rev. Chim., 23 nr. 12, 1972, p. 717.

▲ ▲ ▲

VALERIA PETRESCU
STOIAN PETRESCU

Procesul de descărcare a clorului în săruri topite I.

Aspecte teoretice

D.C. 541.138,2:546,13

The theorical basis of the discharge process of chlorine on coal, namely the adsorption isotherms, the mechanism of anodic oxidation of chlorine, the Tafel slope is explained.

Prin mecanismul unei reacţii electrochimice se înţelege totalitatea stadiilor intermediare care în desfăşurarea lor pot avea loc simultan sau succesiv şi conduc la reacţia totală de electrod. Determinarea acestor stadii intermediare se poate face numai pe cale experimentală. Determinarea teoretică, spre exemplu pe baza teoriei cuantice este încă nesatisfăcătoare.

Pe de altă parte trebuie spus că şi metodele experimentale oferă pînă în prezent posibilităţi limitate pentru determinarea exactă a mecanismului unei reacţii. Din acest motiv majoritatea mecanismelor propuse sînt, în general, tentative susceptibile unor modificări ulterioare.

Reacţia de descărcare a clorului la anodul de cărbune este o reacţie de oxidare care are loc pe un electrod inert care în acest caz are rol de acceptor de electroni. În contextul cercetărilor moderne electrozii de acest tip au şi rol de suprafaţă catalitică pe care se desfăşoară reacţia eterogenă electrochimică.

Această reacţie este însoţită de apariţia unor intermediari adsorbiţi care complică mecanismul de reacţie.

Izoterme în adsorbţie

Legătura între concentraţia superficială şi potenţialul chimic sau electrochimic (în general dat ca o funcţie de concentraţia fazei omogene sau de potenţialul prin interfaţă) este exprimată printr-o izotermă de adsorbţie:

$$\theta = Kf(c) \text{ sau } \theta = K'f(V) \tag{1}$$

Cea mai simplă izotermă de adsorbţie este cea liniară:

$$\theta = K.\ a \tag{2}$$

în care:

a este activitatea fazei omogene;

θ — gradul de acoperire a suprafeţei:

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{max}} \tag{3}$$

unde:

$\Gamma = n/A$ reprezintă numărul de moli pe unitatea de suprafaţă;

Γ_{max} — valoarea maximă pe care o poate atinge Γ pe suprafaţa respectivă.

O izotermă foarte importantă în studiul adsorbţiei este izoterma Langmuir:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K \exp \frac{\Delta \Phi F}{RT} \tag{4}$$

Trebuie precizat că izoterma Langmuir este valabilă numai dacă energia liberă standard de adsorbţie este independentă de gradul de acoperire θ. Aceasta ar înseamna că suprafaţa electrodului este complet omogenă iar interacţiunile laterale şi efectele de eterogenitate indusă sînt neglijabile.

Acumularea de date experimentale a arătat o variaţie a căldurii de adsorbţie cu gradul de acoperire. Acest lucru l-a condus pe Temkin [1] în 1941 să propună o nouă izotermă bazată pe presupunerea unei variaţii liniare a lui ΔH_{ads} şi ΔG_{ads} cu gradul de acoperire θ:

$$\Delta G^0_{\theta,\,ads} = \Delta G^0_{0,\,ads} + r\theta \tag{5}$$

în care:

$\Delta G^0_{\theta,\,ads}$ este energia liberă standard aparentă de adsorbţie (la o acoperire oarecare θ);

$\Delta G^0_{0,\,ads}$ — energia liberă standard de adsorbţie pe o suprafaţă liberă ($\theta \to 0$).

Parametrul lui Temkin r este deseori exprimat în unităţile lui RT:

$$f = \frac{r}{RT} \tag{6}$$

şi se presupune constant şi independent de θ.

Temkin a obţinut izoterma:

$$\theta = \frac{1}{f} \ln \frac{1 + K_o C}{1 + K_o C \exp(-f)} \tag{7}$$

care este cel mai binecunoscută sub forma sa aproximativă:

$$\theta = \frac{1}{f} \ln (K_o C) \tag{8}$$

aplicabilă pentru valori intermediare ale concentraţiei şi ale gradului de acoperire. Pusă sub această formă ecuaţia (8) se mai numeşte şi izoterma logaritmică. Aceasta se obţine din ecuaţia (7) pentru valori mari ale parametrului f, cînd concentraţia este destul de scăzută, pentru a satisface inegalitatea:

$$K_o C \exp(-f) << 1 \tag{9}$$

totuşi, destul de mare pentru a fi respectată simultan şi condiţia:

$$K_o C >> 1 \tag{10}$$

Pentru concentraţii foarte mici se poate considera o altă formă a izotermei:

$$\theta = \frac{1}{f} \ln (1 + K_o C) \tag{11}$$

iar la concentraţii foarte mari $\theta \to 1$.

Modelul folosit de Temkin în deducerea izotermei, bazat pe eterogenitatea suprafeţei nu pare destul de realist. Din acest, motiv chiar el [1] şi apoi alţii [2] au arătat că aceeaşi izotermă se obţine considerînd că descreşterea căldurii de adsorbţie cu θ s-ar datora efectelor interacţiunii laterale sau eterogenităţii induse.

În 1925 Frumkin [2] a propus o modificare a ecuației de stare care corespunde izotermei lui Langmuir, ajungînd la o altă izotermă:

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(f\theta) = K \cdot a \qquad (12)$$

Din această izotermă se pot obține ca două cazuri particulare atît izoterma Langmuir, cît și izoterma logaritmică Temkin. Astfel, la valori intermediare ale acoperirii, termenul $\theta/1-\theta$ poate fi neglijat față de termenul exponențial, ecuația (12) reducîndu-se la izoterma logaritmică Temkin:

$$\exp(f\theta) = K \cdot a \qquad (13)$$

sau

$$\theta = \frac{1}{f} \ln(K \cdot a) \qquad (14)$$

În mod analog pentru $f \to 0$, ecuația (12) se poate reduce la izoterma Langmuir. Se poate afirma, deci, că izoterma Frumkin (12) conține un „termen Langmuir", $\theta/1-\theta$, și un „termen Temkin", $\exp(f\theta)$.

Trebuie menționat că deși energia liberă standard de adsorbție variază cu acoperirea se poate observa o comportare de tip Langmuir la valori mici sau foarte mari ale acoperirii (pentru $\theta < 0{,}2$ sau $\theta > 0{,}8$).

După cum arată Gileadi [3] în stadiul actual de cunoaștere a adsorbției pe electrozi solizi, unde suprafața reală și deci gradul de acoperire parțial sînt cunoscute numai cu o precizie de 20 pînă la 50%, mărirea preciziei date de izoterma Frumkin nu pare a fi necesară.

Ecuația Tafel și mecanismul oxidării anodice a clorului

În 1905 studiind supratensiunea hidrogenului în soluții apoase pe electrozi metalici Tafel a găsit următoarea relație între supratensiunea η și densitatea de curent i:

$$\eta = a + b \log i \qquad (15)$$

în care a și b sînt constante. În acest mod Tafel a pus bazele concepției moderne de supratensiune, relația (15) căpătînd numele de legea Tafel. Parametrul b din ecuația (15) definit prin relația:

$$b = \frac{\partial \eta}{\partial(\log i)} \qquad (16)$$

se numește panta Tafel și prezintă o importanță deosebită în studiul supratensiunii. Aceasta se datorește faptului că presupunînd un anumit mecanism pentru desfășurarea reacției de la electrod, se poate calcula teoretic panta b care comparată cu valoarea determinată experimental indică dacă mecanismul propus este plauzibil sau nu. Din acest motiv, după cum spune Eyring [4], panta Tafel b a devenit, în decursul dezvoltării cercetărilor asupra supratensiunii, piatra de încercare a diverselor mecanisme de reacție propuse.

Însuși Tafel a propus un mecanism de desfășurare a reacției de degajare a hidrogenului și anume a admis că reacția globală a hidrogenului la electrod:

$$2\,H^+ + 2e^- = H_2 \qquad (17)$$

este rezultatul următoarelor reacții secvențiale:

$$H^+ + e^- \to H(a) \qquad (18)$$

$$2\,H(a) \to H_2 \qquad (19)$$

unde H(a), reprezintă un atom de hidrogen chemosorbit. Admițînd ca stadiu lent reacția (19), pe baza unor considerente termodinamice se ajunge la expresia teoretică a supratensiunii

$$\eta = \text{cont} + (RT/2F) \ln i_+ \qquad (20)$$

care concordă cu ecuația experimentală (15) dacă se consideră $i_+ = i$ ceea ce este valabil la supratensiuni nu prea mici. Fără a intra în amănunte este totuși interesant de menționat că panta Tafel astfel obținută $RT/2F$ era de 4 ori mai mică decît valoarea experimentală (0,029 V față de $b = 0{,}12$ V, la temperatura camerei). Cu toate acestea tentativa lui Tafel de a explica reacția (17) prin ceea ce se cheamă mecanismul catalitic (ec. 18 și 19) are meritul de a fi deschis un cîmp dă cercetări foarte important în electrochimia modernă. Dace la început cercetările s-au axat, aproape în exclusivitate, asupra supratensiunii hidrogenului, treptat cîmpul de investigații s-a extins, o mare importanță căpătînd supratensiunea oxigenului și a halogenilor.

Astfel, o serie de cercetători și-au dedicat studiile lor reacției de degajare a clorului (și a altor halogeni: Br, I) pe electrozi metalici în soluții apoase. Chang și Wick [5] studiază supratensiunea η în reacțiile de descărcare a clorului, bromului și iodului în funcție de $i = i_+ - i_-$ pe electrozi de Pt și Ir, prin rotirea electrodului, pentru a exclude efectele de difuziune ca proces determinant al vitezei reacției. Din aceste cercetări a rezultat valoarea coeficientului stoechiometric $\nu_r = 2$, valoare obținută și pe baza cercetărilor lui Frumkin și Tedoradse [6]. Pentru reacția globală a halogenului la electrod:

$$2X^- = X_2 + 2\,e^- \qquad (21)$$

pe baza concluziei că $\nu_r = 2$, s-au propus două mecanisme de reacții secvențiale posibile:

$$X^- \overset{D}{\to} X_{(a)} + e^-;\ 2X_{(a)} \to X_2 \qquad (22)$$

sau:

$$X_2 \to 2X_{(a)};\ X^- + X_{(a)} \overset{D}{\to} X_2 + e^- \qquad (23)$$

unde semnul $\overset{D}{\to}$ înseamnă stadiul care determină viteza de desfășurare a procesului. Pe baza studiilor experimentale ale lui Frumkin și Tedoradse [6] calculele lui Toshima și Okinawa [7] precum și cele ale lui Enyo și Yokoyama [8] (care au reprodus lucrarea lui Chang și Wick) duc la concluzia că rezultatele experimentale concordă mai bine cu mecanismul descris de ecuația (18), decît cu cel din ecuația (19), indicînd că primul este acela care acționează în reacția de descărcare a clorului pe electrod de platină.

În ceea ce privește reacția de descărcare a clorului pe anod de grafit cercetările sînt mai recente. Astfel pentru reacția globală

$$2\,Cl^-_{(\text{în topitură})} \to Cl_{2\,(g)} + 2e^- \qquad (24)$$

s-au propus trei reacții simple prin analogie cu reacția de evoluție a hidrogenului [9–12]:

1. Reacția de transfer de sarcină

$$Cl^- \to Cl_{(ads)} + e^- \qquad (25)$$

2. Reacția de combinare:

$$Cl_{(ads)} + Cl_{(ads)} \to Cl_{2(g)} \qquad (26)$$

3. Reacția ion + atom

$$Cl^- + Cl_{(ads)} \to Cl_{2(g)} + e^- \qquad (27)$$

Aceste trei reacții simple se pot combina în două mecanisme posibile:

A: Reacția 1 urmată de reacția 2 (analoagă ec. 22 și cu ec. 18 + ec. 19)

și

B: Reacția 1 urmată de reacția 3.

După cum s-a mai semnalat, un rol important în descrierea cantitativă a acestor procese, cu ajutorul vitezelor de reacție, îl joacă tipul izotermei de adsorbție pe care îl respectă intermediarii adsorbiți (Langmuir sau Temkin) [3, 13, 14].

Dacă este vorba de o izotermă Temkin pot interveni două situații distincte funcție de felul adsorbției: neactivată sau activată.

Deosebirea între acestea poate fi ilustrată cu ajutorul diagramelor de energia potențială (fig. 1), după interpretarea adsorbției fizice și chemosorbției dată de Lennard-Jones.

Adsorbția fizică este determinată de un cîmp de forțe Van der Waals și nu implică disociația unei molecule biatomice (de ex. Cl_2) care se adsoarbe ca atare în stare moleculară. Acest proces este caracterizat de o căldură de adsorbție $-\Delta H_f$ care este de același ordin de mărime cu căldura de lichefiere a gazului (Cl_2).

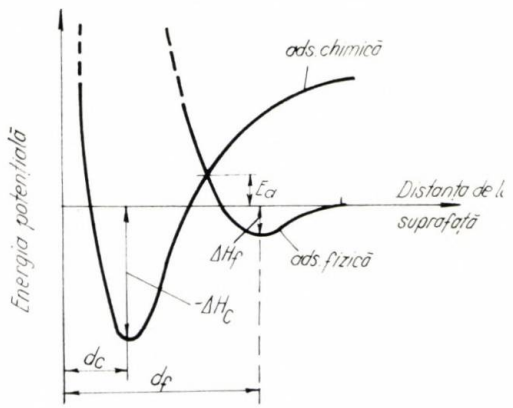


Fig. 1. Diagrama de energie potențială.

Chemosorbția implică un cîmp de forțe de covalență mult mai puternic și disocierea moleculei (Cl_2) după bariera de energie E_a a cărei înălțime depinde de pozițiile și pantele respective ale celor două curbe (fig. 1). Ea nu poate depăși energia de disociere a moleculei (Cl_2). De aici rezultă că adsorbția fizică este foarte rapidă, în timp ce chemosorbția poate fi lentă sau rapidă în funcție de mărimea lui E_a. Dacă cele două curbe de energie potențială se intersectează deasupra liniei de energie zero (egală cu cea a moleculei de Cl_2 la distanță infinită de suprafața de adsorbție) atunci adsorbția este activată. Dacă aceste curbe se intersectează sub axa energiei atunci adsorbția este neactivată. Poate să apară și un caz intermediar în care adsorbția este neactivată la acoperiri mici sau zero, și devine activată cînd acoperirea crește, datorită deplasării curbei de energie corespunzătoare chemosorbției[13].

Notînd cu θ gradul de acoperire al atomilor de clor adsorbiți (considerînd că aceștia constituie singurul intermediar adsorbit) cu θ_0 gradul de acoperire la potențialul de echilibru, celelalte simboluri avînd semnificația lor uzuală, se pot scrie următoarele expresii pentru vitezele de reacție [12].

(a) Adsorbția Langmuir

1. *Reacția de transfer de sarcină*:

$$\vec{v}_1 = k_1 (1 - \theta) \exp\left[- \frac{\Delta G_1^0}{RT} + \frac{\alpha_1 F\Phi}{RT} \right] \tag{28}$$

Această ecuație se poate scrie într-o formă în care să apară densitatea de curent:

$$i_1^+ = i_{0,1}\left[\left(\frac{1 - \theta}{1 - \theta_0} \right) \exp\left(\frac{\alpha_1 F\eta}{RT} \right) \right] \tag{29}$$

Pentru reacția în sens invers se poate scrie:

$$\overleftarrow{v}_1 = \overleftarrow{k}_1 \left[- \frac{\Delta G_1^0}{RT} - \frac{(1 - \alpha_1) F\Phi}{RT} \right] \tag{30}$$

$$i_1^- = i_{0,1} \frac{\theta}{\theta_0} \exp\left(\frac{-(1 - \alpha_1) F\eta}{RT} \right) \tag{31}$$

2. *Pentru reacția de combinare:*

$$\vec{v}_2 = \vec{k}_2 \theta^2 \tag{32}$$

$$i_2^+ = i_{2,0} (\theta/\theta_0)^2 \tag{33}$$

$$\overleftarrow{v}_2 = \vec{k}_2 (1 - \theta)^2 \tag{34}$$

$$i_2 = i_{0,2} \left(\frac{1 - \theta}{1 - \theta_0} \right)^2 \tag{35}$$

3. *Pentru reacția ion + atom*:

$$\vec{v}_3 = \vec{k}_3 \theta \cdot \exp\left[- \frac{\Delta G_3^0}{RT} + \frac{\alpha_3 F\Phi}{RT} \right] \tag{36}$$

$$i_3^+ = i_{0,3} \frac{\theta}{\theta_0} \exp\left[\frac{\alpha_3 F\eta}{RT} \right] \tag{37}$$

$$\overleftarrow{v}_3 = \overleftarrow{k}_3 (1 - \theta) \exp\left[- \frac{\Delta G_3^0}{RT} - \frac{(1 - \alpha_3) F\Phi}{RT} \right] \tag{38}$$

$$i_3^- = i_{0,3} (1 - \theta/1 - \theta_2) \exp. \left[\frac{-(1 - \alpha_3) F\eta}{RT} \right] \tag{39}$$

(b) Adsorbția Temkin. După cum s-a arătat izoterma Temkin este valabilă pentru valori intermediare ale gradului de acoperire [11, 13] $0{,}2 < \theta < 0{,}8$. Energia liberă de adsorbție se consideră că scade liniar cu gradul de acoperire, această descreștere fiind exprimată prin factorul *f*. Termenul preexponențial $\left(\text{termenul } \frac{\theta}{1 - \theta} \text{ Langmuir}\right)$ se neglijează în această situație în calculul pantei Tafel. După cum a arătat Biegler și Woods [15] neglijarea termenului Langmuir este corectă numai pentru $\theta \approx 0{,}5$; $(\theta = 1 - \alpha)$.

1. *Pentru reacția de transfer de sarcină*:

$$\vec{v}_1 = \vec{k}_1 \exp\left[- \frac{\vec{\Delta G}_1^0 + \alpha_1 F\Phi - \alpha_1 f\theta}{RT} \right] \tag{40}$$

$$i_1^+ = i_{0,1} - \exp\left(\frac{\alpha_1 F\eta}{RT} \right) \exp\left(- \alpha_1 f\theta \right) \tag{41}$$

$$\overleftarrow{v}_1 = \overleftarrow{k}_1 \exp\left[- \frac{\overleftarrow{\Delta G}_1^0 - (1 - \alpha_1) F\theta + (1 - \alpha_1) f\theta}{RT} \right] \tag{42}$$

$$i_1^- = i_{0,1} \exp\left(- \frac{(1 - \alpha_1) F\eta}{RT} \right) \exp\left[(1 - \alpha_1) f\theta \right] \tag{43}$$

2. *Pentru reacția de combinare*:

Cazul adsorbției neactivate:

$$\vec{v}_2 = \vec{k}_3 \exp\left(2f\theta \right) \tag{44}$$

$$i_2^+ = i_{0,2} \exp\left(2f\theta \right) \tag{45}$$

$$\overleftarrow{v}_2 = \overleftarrow{k}_2 \exp\left(- 2f\theta \right) \tag{46}$$

$$i_2^- = i_{0,2} \exp\left(- 2f\theta \right) \tag{47}$$

Cazul adsorbției activate:

$$\vec{v}_2 = \vec{k}_2 . \exp\left(2\alpha_2 f\theta \right) \tag{48}$$

$$i_2^+ = i_{0,2} . \exp\left(2\alpha_2 f\theta \right) \tag{49}$$

$$\overleftarrow{v}_2 = \overleftarrow{k}_2 . \exp\left[-(1 - \alpha_2) f\theta \right] \tag{50}$$

$$i_2^- = i_{0,2} . \exp\left[-(1 - \alpha_2) f\theta \right] \tag{51}$$

3. *Pentru reacția ion + atom*:

Cazul adsorbției neactivate:

$$\vec{v}_3 = \vec{k}_3 \exp\left[\frac{-\vec{\Delta G}_3^0 + \alpha_3 F\Phi + f\theta}{RT} \right] \tag{52}$$

$$i_3^+ = i_{0,3} \exp\left(\frac{\alpha_3 F\eta}{RT} \right) \cdot \exp\left(f\theta \right) \tag{53}$$

$$\overleftarrow{v}_3 = \overleftarrow{k}_3 \cdot \exp\left[\frac{-\overleftarrow{\Delta G}_3^0 - (1 - \alpha_3) F - f\theta}{RT} \right] \tag{54}$$

$$i_3^- = i_{0,3} \cdot \exp\left[\frac{-(1 - \alpha_3) F\eta}{RT} \right] \cdot \exp\left(- f\theta \right) \tag{55}$$

Tabelul 1

PANTE TEORETICE ALE LINIILOR TAFEL PENTRU DIFERITE ETAPE DETERMINANTE DE VITEZĂ

Mecanism	A, Reacţia 1+2			Mecanism	B, Reacţia 1+3			
izoterma ads. / etapa determinantă de viteză	Langmuir	Temkin		izoterma ads. / etapa determinantă de viteză	Langmuir		Temkin	
		$\theta \approx 0{,}5$					$\theta \approx 0{,}5$	
		neact.	activată				neact.	activată
Mecanism simplu, determinantă viteza reacţiei 2, η mică	$\theta \to 0$ $\theta \to 1$			Mecanism simplu, determinantă viteza reacţiei 3, η mică	$\theta \to 0$	$\theta \to 1$		
					$RT/_{(1+\alpha_1)F}$	$RT/_{\alpha_3 F}$		
	$RT/_{2F} \to \infty$	$RT/_{2F}$	$RT/_{2\alpha_2 F}$				$RT/_{(1+\alpha_3)F}$	$RT/_{2\alpha_3 F}$
Mecanism cuplat η mare	$RT/_{\alpha_1 F} \to \infty$	$\frac{(2+\alpha_1)}{2\alpha_1} RT/_{F}$	$\frac{(2\alpha_2+\alpha_1)RT}{2\alpha_1 \cdot \alpha_2 F}$	Mecanism cuplat, η mare	$RT/_{\alpha_1 F}$	$RT/_{\alpha_3 F}$	$\frac{(1+\alpha_2)RT}{\alpha_1(1+\alpha_3)F}$	$\frac{(\alpha_3+\alpha_1)\ RT}{2\alpha_1\alpha_3 F}$

Cazul adsorbţiei activate:

$$\overleftarrow{v}_3 = \overleftarrow{k}_3 \cdot \exp\left[\frac{-\Delta G_3^0 + \alpha_3 F\varnothing + \alpha_3 f\theta}{RT}\right] \qquad (56)$$

$$i_3^+ = i_{0,3} \exp\left(\frac{\alpha_3 F\eta}{RT}\right) \exp\left(\alpha_3 f\theta\right) \qquad (57)$$

$$\overleftarrow{v}_3 = \overleftarrow{k}_3 \exp\left[\frac{-\Delta G_3^0 - (1-\alpha_3) F\varnothing - (1-\alpha_3) f\theta}{RT}\right] \qquad (58)$$

$$i_3^- = i_{0,3} \exp\left[-\frac{(1-\alpha_3) F\eta}{RT}\right] \exp\left[-(1-\alpha_3) f\theta\right] \qquad (59)$$

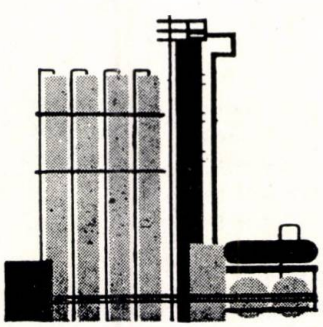
Din aceste ecuaţii rezultă panta Tafel teoretică $b=(\partial\eta/\partial \log i)$ pentru stadiile singulare care controlează viteza procesului, prin metoda stărilor staţionare, eliminînd parametrul θ. De asemenea pentru mecanismele cu reacţii cuplate 1+2 şi 1+3 folosind metoda lui Parsons [11] rezultă pantele Tafel corespunzătoare. Un mecanism cuplat [11] apare atunci cînd reacţiile inverse ale celor două reacţii consecutive sînt încete în comparaţie cu reacţia în sens direct. În stare staţionară ambele sensuri ale reacţiilor au viteze egale. Această situaţie apare la supratensiuni relativ mari. În tabela 1 sînt date pantele Tafel teoretice obţinute din ecuaţiile prezentate [12].

Concluzii

În concluzie se constată că în studiul supratensiunii care apare la reacţia de descărcare a clorului pe un anod de cărbune în săruri topite, desfăşurarea reacţiei eterogene electrochimice fiind însoţită de apariţia unor intermediari adsorbiţi, izotermele de adsorbţie şi panta Tafel constituie instrumente esenţiale în stabilirea mecanismului de reacţie. Astfel, presupunînd un anumit mecanism pentru desfăşurarea reacţiei de la electrod, în ipoteza unei anumite izoterme de adsorbţie (Langmuir sau Temkin) rezultă prin calcul o anumită pantă Tafel teoretică (tabelul 1). Comparînd această pantă teoretică cu valoarea determinată experimental se poate stabili dacă mecanismul de reacţie propus este plauzibil sau nu.

Bibliografie

1. Temkin, M. I., Zhur. fiz. khim., **15**, 1941, p. 296.
2. Frumkin, A. N., Z. phys. Chem., **116**, 1925, p. 466.
3. Gileadi, E., Electrosorption, Plenum Press, New York, 1967, p. 5.
4. Eyring, H., Henderson, D. şi Jost, W., „Physical Chemistry" 9 B, Academic Press, New York, 1970, p. 551.
5. Chang, F. T. şi Wick, H., Z. phys. Chem. (Leipzig), A **172**, 1935, p. 448.
6. Frumkin, N. A. şi Teodoradse, C., Z. Electrochem., **62**, 1958, p. 251.
7. Toshima, S. şi Okaniwa, H., Denki Kagaku, **34**, 1966, p. 641; Chem. Abstr., **66**, 1967, p. 91145.
8. Enyo, M. şi Yokoyama, T., J. Res. Inst. Catal., Hokkaido Univ., **17**, 1969; Chem. Abstr., **72**, 1970 50313.
9. Vandenbroele, H. J. şi Arvia, A. J., Anales Asoc. quim. Argentina, **55**, 1967, p. 21.
10. Triaca, W. E., Solomons, C. şi Bockris, J. O.M. Electrochim. Acta, **13**, 1971, p. 2101.
11. Parsons, R., Trans. Faraday Soc., **54**, 1958, p. 1 053.
12. Tunold, R., Bo, H. M., Paulsen, K. A. şi Yttredal, J. O. Electrochim. Acta, **16**, 1971, p. 2 101.
13. Gileadi, E. şi Conway, B. E., Modern Aspects of Electrochemistry, **3**, ed. J. O'M Bockris şi B. E. Conway, Butterworthe London, 1964, p. 347.
14. Thomas, J. G. N., Trans. Faraday Soc., **57**, 1961, p. 1 603.
15. Biegler, T. şi Woods, R., J. Electroanalyt. Chem., **20**, 1969, p. 347.



TATIANA MASALSCKY
ION FARCAȘ
ȘTEFAN DESPA
RADU POPESCU
DORU GRIGORIU

Utilizarea coeficienților de activitate la diluție infinită drept criteriu de triere a solvenților selectivi destinați separării prin extracție a hidrocarburilor aromatice

D.C. 66.062.2:547.53

The activity coefficients at infinite dilution (γ°) — determined by liquid — gas — chromatography of hydrocarbons in pure sulpholane, N-methylpyrolidone and diethyleneglycol, and in each solvent containing 0.5, 10 or 15% wt. H_2O, in the range of temperature 25—150°, were used for the calculation of the distribution coefficients and the selectivities, in the liquid-liquid extraction of benzene from mixtures of benzene and n-hexane.

The results led to some guidelines for the selection of new solvents and of the suitable operating conditions with such solvents in the extraction of the aromatic hydrocarbons from gasoline. The guidelines were the following: selectivity (β°) > 20, distribution coefficient of the aromatics (m_A^0) > 0.4, and consequently the criterion ($m_A^0\beta^\circ$)>8.

Alegerea solvenților selectivi este o problemă dificilă, care depinde de mulți factori și de aceea este necesar să se caute, pentru o primă selecție metodele care să necesite minimum de timp și o cantitate redusă de mijloace afectate experiențelor, reprezentînd însă, criterii științifice de selecție.

În această lucrare se stabilesc posibilitățile de utilizare a valorilor coeficienților de activitate la diluție infinită γ°, în scopul trierii preliminare a substanțelor luate în considerare ca solvenți selectivi, precum și pentru obținerea unor informații orientative asupra condițiilor în care urmează să se execute operația de separare prin extracție.

Se știe că puterea de solvire (exprimată prin coeficientul de distribuție al aromaticelor, m_A) și selectivitatea (exprimată ca raport al coeficienților de distribuție ai aromaticelor, respectiv nearomaticelor, β) constituie în principiu mărimile cele mai importante pentru caracterizarea eficienței unui solvent, deoarece determină rația de solvent, respectiv eficiența cerută extractorului și, deci, în cea mai mare măsură atît cheltuielile de operare, cît și cheltuielile de investiție specifice procesului.

Atît m_A, cît și β, depind de concentrația amestecului, valorile determinate pentru economicitatea procesului fiind cele rezultate din integrarea funcțiilor respective pe întregul domeniu de eterogeneitate caracteristic sistemului în care are loc separarea.

Deci se poate scrie:

$$E = f(m_A\,\beta)$$

unde E reprezintă o parte din costul separării ce depinde de m_A și β. Deoarece m_A și β nu sînt variabile independente una de cealaltă și nici nu se cunoaște expresia analitică a funcției E, uneori se poate recurge la produsul $m_A \cdot \beta$, admițîndu-se, însă, caracterul său de indicator informativ.

Trierea unui număr relativ mare de substanțe pe baza variației valorilor m_A și β cu compoziția sistemului presupune executarea unui volum apreciabil de determinări experimentale și implicit cheltuieli de timp și mijloace importante.

Dată fiind această situație, apare interesant ca selecția preliminară să fie operată, așa cum s-a mai arătat, pe seama unor criterii ce se pot stabili relativ ușor și rapid.

Astfel se poate recurge la conceptul de diluție infinită, în care caz, pentru determinarea coeficienților de distribuție și a selectivității, este necesară numai determinarea coeficienților de activitate în sistem binar (solvent-hidrocarbură), la diluție infinită.

Pornind de la relațiile termodinamice care descriu activitatea fiecărui component în sistem și ținînd seama de starea de diluție infinită, se poate scrie:

$$m_A^0 = \frac{1}{\gamma_A^0},$$

unde m_A^0 este coeficientul de distribuție al aromaticelor.

$$m_N^0 = \frac{1}{\gamma_N^0},$$

unde m_N^0 este coeficientul de distribuție al nearomaticelor.

Selectivitatea de grupă a separării componentei aromatice, de cea nearomatică, cu ajutorul solventului ales se calculează cu expresia:

$\beta^0 = \frac{\gamma_N^0}{\gamma_A^0}$, iar selectivitatea separării a două componente dintr-o serie omoloagă (de exemplu între C_7 și C_8), denumită selectivitate de serie, se calculează cu relația:

$$\sigma^0 = \frac{\gamma_{C_7}^0}{\gamma_{C_8}^0}.$$

Pentru determinarea valorilor γ^0 se menționează existența în literatura de specialitate a unor metode

[1, 3, 6, 12] care nu folosesc determinări experimentale. Acestea, (cu o doză mai mare sau mai mică de empirism), permit calcularea coeficienților de activitate la diluție infinită, ținînd cont numai de structura solventului.

Rezultate mai sigure se obțin, însă, prin determinarea experimentală a coeficienților de activitate la diluție infinită. În acest scop se preferă metodele dinamice de determinare, cum ar fi „cromatografia gaz-lichid" (G.L.C.). Folosirea metodelor statice este mai dificilă, din cauza presiunii de vapori foarte scăzute a unora dintre componenți. G.L.C. asigură în plus o bună reproductibilitate, erorile experimentale fiind mai mici. Această metodă constă în folosirea solvenților ca faze staționare în coloane cromatografice și în trecerea componenților care trebuie separați prin coloană în fază de vapori, în curentul de gaz purtător [2, 4, 5, 10, 11]. Metoda este aplicabilă numai în cazul în care solvenții au temperatura de fierbere mai ridicată decît componenții supuși separării [5].

De asemenea această metodă mai este indicată și pentru determinarea γ° în cazul sistemului solvent + apă — hidrocarburi, însă, trebuie să se folosească o tehnică experimentală modificată [7, 8, 9] care să asigure o reproductibilitate corespunzătoare.

Cunoscîndu-se valorile coeficienților de activitate la diluție infinită, se pot calcula, așa cum s-a arătat, coeficientul de distribuție al aromaticelor m_A^0 și selectivitatea β°, pe care solventul le manifestă la diluție infinită.

Variabilele care controlează mărimea coeficienților de activitate la diluție infinită sînt pe de o parte temperatura, iar pe de altă parte compoziția solventului (în cazul cînd proprietățile solventului principal se corectează cu ajutorul adaosului de cosolvenți cum sînt apa, monoetilenglicolul etc.). Se înțelege de la sine că este de dorit să se obțină de la început o imagine cît mai cuprinzătoare asupra comportării solventului, acoperindu-se prin determinări ale coeficienților de activitate, un domeniu cît mai larg de temperaturi și concentrații de cosolvent.

Domeniul de temperaturi urmează să se stabilească în funcție de proprietățile solventului (punct de topire, volatilitate, stabilitate termică etc.) și este necesar să se determine, pentru aceeași compoziție de solvent, trei sau patru perechi de coeficienți de activitate, la diferite temperaturi.

Se pot lua în considerare temperaturile de 25, 60, 100°C (eventual 150°C), ținîndu-se însă cont, de la caz la caz, de proprietățile arătate, ale substanțelor examinate.

Pentru interpolare sau extrapolare, se poate recurge la corelația existentă între mărimile termodinamice de exces ale soluției și coeficientul de activitate la diluție infinită:

$$\Delta\overline{F}_1^{0E} = RT\ln\gamma_1^0$$

sau, mai curînd:

$$\frac{d\ln\gamma_1^0}{dT} = -\frac{\Delta\overline{H}_1^{0E}}{RT^2}$$

unde $\Delta\overline{F}_1^{0E}$ și $\Delta\overline{H}_1^{0E}$ sînt respectiv energia liberă parțial molară de exces și căldura parțială molară de exces (căldura de amestecare) a hidrocarburii la diluția infinită în solventul considerat.

Admițîndu-se că $\Delta\overline{H}_1^{0E}$ = constant (premisă valabilă în general pentru intervale de ordinul a 50°C) se pot opera interpolări și extrapolări ale valorilor γ^0.

În ceea ce privește concentrația cosolventului, nu se dispune de posibilități de interpolare și extrapolare.

Dat fiind faptul că apa este un cosolvent de largă utilizare, apare indicat să se ia ca variabilă conținutul de apă în solvent, executîndu-se de preferință determinarea la cel puțin trei concentrații de apă, eventual 0; 5; 10% gr.

Luînd în considerație cele arătate, rezultă ca necesar, pentru caracterizarea unui solvent, un număr minim de nouă determinări de coeficienți de activitate (trei temperaturi, la cele trei concentrații de apă sau alt cosolvent). Se precizează că este vorba de nouă perechi de puncte certe, numărul real de determinări experimentale fiind funcție de precizia asigurată prin tehnica de lucru și echipamentul folosit și egal cu numărul minim de încercări care conferă datelor tratate statistic o consistență convenabilă.

Pentru a se demonstra utilitatea procedurii expuse, au fost reprezentate în figurile 1 a,b,c,d, valorile mA, β^0 și $(m_A^0\cdot\beta^0)$ pentru sistemele N-metilpirolidonă, sulfolan și dietilenglicol (ca solvenți) și respectiv perechea benzen—hexan, ca amestec supus separării.

Aceste sisteme au fost alese dintre cele cunoscute în practica industrială, pentru care există deci posibilitatea comparării informațiilor obținute pe această cale cu performanțele realizate efectiv.

Datele de bază (coeficienții de activitate determinați prin G.L.C.) care au servit pentru trasarea curbelor, provin din literatura de specialitate și din determinări experimentale executate în cadrul acestei lucrări.

Principalele constatări, valabile pentru solvenții prezentați, în domeniul de condiții de lucru cercetat, care se desprind din examinarea figurilor 1 și 2, sînt:

— coeficientul de distribuție al aromaticelor m_A^0 crește cu creșterea temperaturii, la conținut de apă constant:

— selectivitatea β^0 scade cu creșterea temperaturii, la conținut de apă constant, panta de variație fiind mai mare decît aceea a m_A^0;

— la conținut de apă constant rezultă o scădere cu temperatura, a produsului $m_A^0\cdot\beta^0$;

— la temperatură constantă, m_A^0 scade cu creșterea conținutului de apă în solvent, în timp ce β^0 crește;

— produsul $m_A^0\cdot\beta^0$ la temperatură constantă, variază cu conținutul de apă în solvent după o curbă care în anumite condiții prezintă maxime.

Constatările acestea permit să se tragă unele concluzii atît referitor la trierea solvenților, cît și la orientarea cercetărilor ulterioare, în legătură cu stabilirea parametrilor tehnologici ai procesului.

Din analizarea figurilor menționate rezultă că ordinea în care solvenții analizați pot fi selecționați pentru separare prin extracție este: sulfolan, NMP

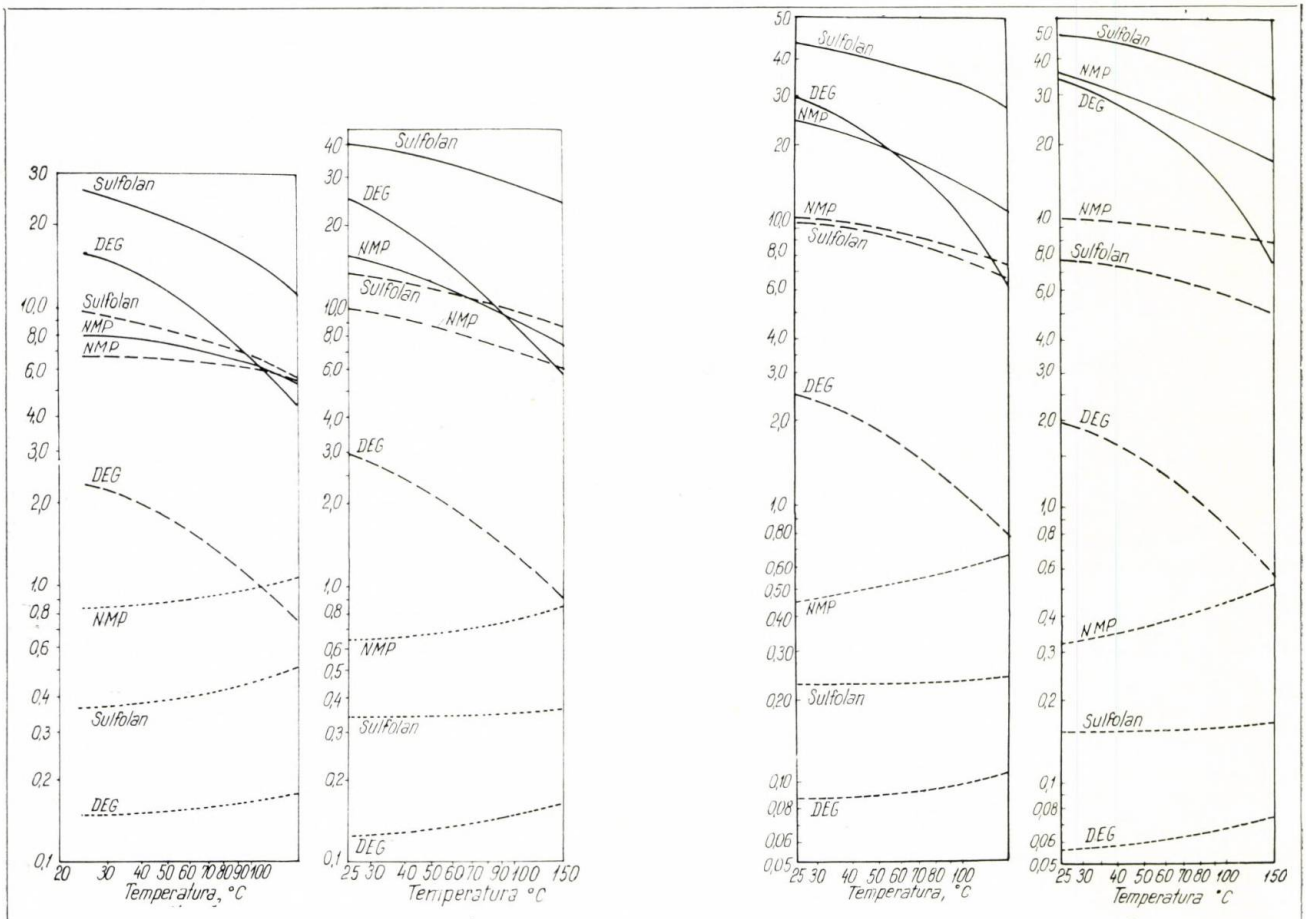


Fig. 1. Variaţia coeficientului de distribuţie a aromatelor (m_A^0) a selectivităţii (β^0) şi a produsului $(m_A^0 \cdot \beta^0)$ în funcţie de temperatură la diverse concetraţii de apă în solvent:
a — 0% gr; *b* — 5% gr; *c* — 10% gr; *d* — 15% gr · · · — coeficientul de distribuţie al aromatelor, m_A^0 —— selectivitate, β^0; — — — — produsul $m_A^0 \cdot \beta$.

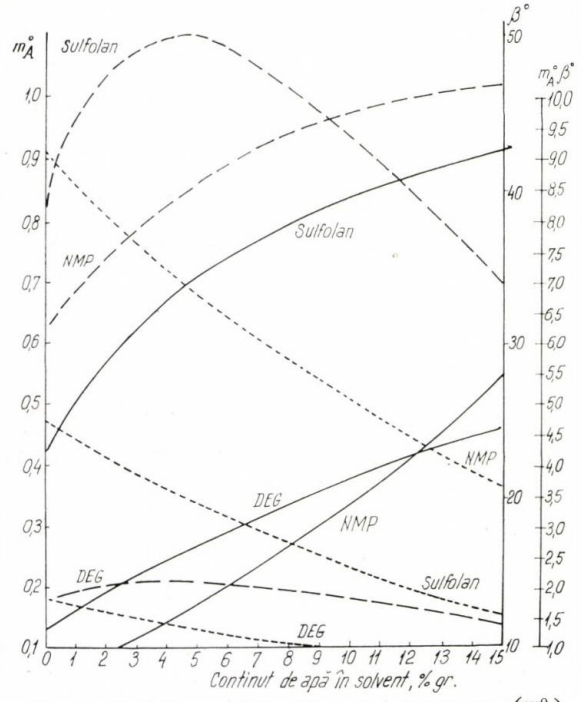


Fig. 2. Variaţia coeficientului de distribuţie (m_A^0), a selectivităţilor (β^0) şi a produselor $m_A^0 \cdot \beta^0$ în funcţie de conţinutul de apă în solvenţi la temperatura de 50°C.

respectiv DEG. Se menţionează, că aceasta corespunde întru-totul cu practica industrială.

Din punct de vedere al condiţiilor de lucru, ca linie generală apare necesar să se opereze extracţia la temperaturi cît mai scăzute. Limita minimă accesibilă se stabileşte în acest caz pe criterii legate de economicitatea răcirii solventului, de la temperatura striperului pînă la temperatura extractorului. Calitativ, se poate afirma că extracţia poate fi realizată la o temperatură cu atît mai redusă cu cît raţia de solvent necesară este mai mică, deci cu cît coeficientul de distribuţie al aromaticelor este mai mare; căldura specifică a solventului, viscozitatea şi temperatura sa de solidificare pot fi, de asemenea, factori de decizie în stabilirea temperaturii la care are loc extracţia.

Se precizează că folosirea solvenţilor cu puterea de solvire mare (în cazul cînd au şi vîscozităţi corespunzătoare) se pretează la temperaturi de extracţie mai scăzute atît prin faptul că raţia de solvent fiind mică, răcirea solventului costă relativ ieftin, cît şi prin faptul că m_A^0, deşi redus prin scăderea temperaturii, rămîne la valori convenabile.

În ceea ce priveşte conţinutul de apă în solvent, în figura 2 se arată că alegerea corectă a acestuia poate fi orientată şi pe baza determinărilor de coeficienţi de activitate la diluţie infinită. Astfel, tendinţa

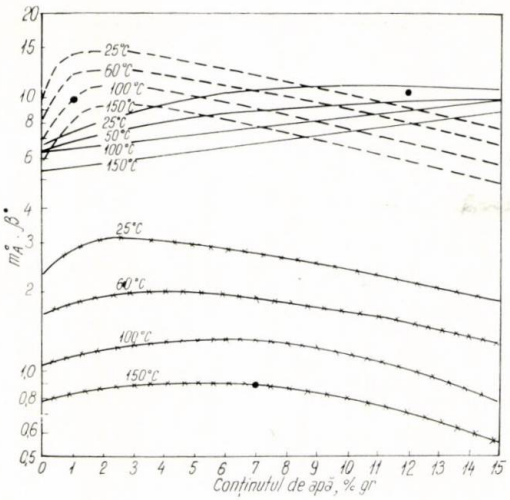


Fig. 3. Variația produsului $m_A^0 \cdot \beta^0$ cu conținutul de apă în solvent, la diferite temperaturi, în cazul extracției cu următorii solvenți:
× × × — D.E.G; ——— N.M.P; — — — — sulfolan.

de asimptotizare în cazul NMP sau existența unui maxim sesizabil în cazul sulfolan, sau DEG constituie criterii de delimitare sau restrîngere a domeniilor de investigație pentru stabilirea acestui parametru.

În figura 3, sînt marcate cu cercuri pline punctele de funcționare (temperatura, conținutul de apă în solvent) ale proceselor de extracție cu DEG, sulfolan și NMP. Pozițiile acestora sînt apropiate de — sau coincid cu — punctele în care, la temperatura respectivă, conținutul de apă în solvent determină o valoare maximă a produsului $m_A^0 \cdot \beta^0$. Pentru cele trei procese sînt caracteristice următoarele valori:

	Extracția cu DEG.	Extracția cu sulfolan	Extracția cu NMP
Temperatura, °C	150	100	36
Conținutul de apă în solvent, % gr.	7	1	12
m_A^0, benzen-hexan (interpolat)	0,140	0,430	0,424
β^0, benzen-hexan (interpolat)	6,04	21,8	26,0
$m_A^0 \cdot \beta^0$ calculat	0,84	9,37	11,02
$m_A^0 \cdot \beta^0$ din fig. 3	0,9	10	10,6

Concluzii.

Din cele prezentate, rezultă că pe baza determinării coeficienților de activitate la diluție infinită, folosind drept criteriu de selecție mărimile m_A^0, β^0 și $m_A^0 \cdot \beta^0$, se pot tria solvenții selectivi în primă aproximație și se pot trage concluzii utile asupra celor mai adecvate condiții de extracție.

Ținînd cont de faptul că sulfolanul și NMP sînt cei mai eficienți solvenți utilizați în practica industrială, substanțele ce se cercetează în vederea alegerii unui nou solvent vor trebui să aibă proprietăți de extracție cel puțin asemănătoare acestora. Ca urmare vor ieși din competiție solvenții care au coeficienți de distribuție ai benzenului (m_A^0) mai mici ca 0,4, selectivitatea separării benzenului de hexan (β^0) mai mică ca 20 și, implicit, o valoare a produsului m_A^0 β^0, mai mică decît 8.

Apare evident că după această triere preliminară, se vor efectua experimentări, la diluție finită, numai cu solventul ales, pentru stabilirea schemei tehnologice a procesului de extracție și a competitivității sale din punct de vedere economic.

Bibliografie

1. Black, C., Berr, E. L., Papadopoulos, M. N., Ind. Eng. Chem. **55**, nr. 8, 1963, p. 40.
2. Grigoriu, D., Bogdan, M., Rev. chim., **21**, nr. 10, 1970, p. 627.
3. Hildebrand, J. H., Scott, R. L., Solubility of Nonelectrolits, Reinhold, New York, 1950.
4. Kwantes, R., Rejnders, G. W. A., Gaz Cromatography 1958, p. 125.
5. Lesteva, T. M., Gorodnikov, S. K., Zh. Prik. Khim., **39**, 1966, p. 1 628.
6. Pierotti, O. J., Deal, C. H., Derr, E. I., Ing. Eng. Chem. **51**, nr. 1, 1959, p. 95.
7. Popescu, R., Blidisel, I., Popa, E., Rev. Chim., **18**, nr. 12, 1967, p. 746.
8. Popescu, R., Blidisel, I., Grigoriu, D., Petrol și Gaze Supl. **19**, 1968, p. 167.
9. Popescu, R., Blidisel, I., Grigoriu, D., Petrol și Gaze **22**, w (1971), p. 111–115.
10. Porter, P. E., Deal, C. H., Stross, C. H., J,. Amer. Chem. Soc. **78**, 1956, p. 2 999.
11. Tassios, D. P., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop .**11**, nr. 1 1972, p. 43.
12. Weimar, R. F., Pransnitz, J. M., Hydroc. Process **44**, nr. 9, 1965, p. 237.

brevet

PROCEDEU DE SEPARARE, PURIFICARE ȘI CRISTALIZARE A LANATOZIDELOR A, B ȘI C DIN DIGITALIS LANATA

BREVET NR. 57.742

Prezenta invenție se referă la un procedeu de separare și purificare prin cromatografie de repartiție a glicozidelor cardiotonice A, B și C cristalizate din frunzele plantei Digitalis lanata. Cromatografierea se realizează prin utilizarea amestecului de oxid de aluminiu — formamidă ca fază fixă și a amestecului de diclormetan (cloroform) — metanol — formamidă ca fază mobilă; glicozidele separate, aflate în soluție formamidică, sînt cristalizate prin dializă, cu membrană de celofan, față de alcool și apă.

Prin aplicarea invenției se realizează următoarele avantaje:
— se reduce numărul fazelor de lucru și al operațiilor;
— se obține, alături de lanatozidele A și C, și lanatozida B, valorificabilă în terapeutică;
— se obțin randamente mari.

Dosar nr. 66.941
Data înregistrării: 19.05.1971
Data publicării: 19.10.1974

Int. Cl.: A 61 k 27/14
C 07 g 3/00
Cl.: 30 h, 2/03;
120,26/01
C.Z.U.: 615.414.

Autori:
Farm.Stan Milică
Chim. Olga Popescu Vlădoianu
Virginia Sprînceană

Titular:
Întreprinderea de medicamente „Biofarm", București

ANA RUSSU
MIHAI DIMA

Maturarea oxidului hidratat de aluminiu

D.C. 669.712.661.183.82

Within the framework of research work relating to the obtention of an aluminium oxide support, the maturation stage after precipitation plays an essential role. The paper reviews the studies concerning the evolution of the aluminium hydroxide gel in the maturation process. Some information is given concerning the relations between the aqueous species of hydroxi-aluminium compounds, the behaviour of gels in deionised medium, the stability of aluminium hydroxides at maturation and the various maturation mechanisms suggested. The influence was also followed of maturation on the porous texturation of alumina.

Hidroxizii de aluminiu proaspăt precipitaţi îşi modifică proprietăţile structurale şi texturale prin maturare în soluţii apoase, în funcţie de o serie de factori, ca: natura reactanţilor, puritatea gelului, temperatura şi *p*H-ul mediului de maturare şi, mai ales, durata precipitării.

Este cunoscut faptul că prin tratarea soluţiilor sărurilor de aluminiu cu baze se obţin precipitate voluminoase, cu cantităţi mari de apă şi anioni, ale căror proprietăţi sînt determinate de condiţiile de precipitare. După W i l l s t ä t e r şi K r a u t se disting: gelul primar α, discret dispers, şi gelul secundar β, compact dispers. Gelul α se obţine prin precipitare rapidă din soluţii reci şi este uşor solubil în acid clorhidric diluat. Precipitatul gelatinos are o structură polimerizată amorfă, caracterizată prin punţi „ol". În anumite condiţi, prin maturare, acest gel se transformă în — trihidrat cristalin.

Gelul β se obţine prin adăugarea lentă a unei baze la soluţia fierbinte a unei sări de aluminiu. Prin creşterea temperaturii şi prin maturare, acesta se transformă prin formarea punţilor oxo, caracteristice boehmitului.

Structura gelului proaspăt precipitat este influenţată de *p*H-ul mediului de precipitare. Dacă precipitarea se face în mediu acid, se obţin geluri amorfe la raze X, iar în mediu alcalin se obţin structuri de pseudoboehmit. Cu cît *p*H-ul este mai scăzut (sub 7), cu atît precipitatele reţin cantităţi mai mari de anioni; în sens invers, începînd cu un *p*H=9 se precipită geluri practic pure [1, 2].

Prin efectuarea precipitării la un *p*H mai mare de 10 şi maturare în mediu apos, se obţin amestecuri de pseudoboehmit şi bayerit în care concentraţia acestuia din urmă creşte cu mărirea vitezei de precipitare. Prin creşterea *p*H-ului în timpul preparării şi maturării, alături de bayerit se obţine nordstrandit şi hidrargilit.

Ionii metalelor alcaline orientează cristalizarea spre formarea de hidrargilit, care este cu atît mai accentuată cu cît creşte concentraţia acestor ioni [3].

În general, s-a acceptat că diferitele transformări care se observă în precipitatele de alumină se pot reprezenta prin următoarea schemă:

hidroxid de aluminiu amorf (I) →, pseudoboehmit (II) bayerit (III) →, hidrargilit (IV) →, boehmit (V).

L i p p e n s şi C o m e s [4, 5] au studiat efectul temperaturii asupra acestor transformări, pentru precipitate obţinute din aluminat de sodiu şi bioxid de carbon. La temperatură ambiantă se obţine în principal bayerit, la 50°C transformarea decurge pînă la hidrargilit; iar la 80°C apare boehmitul.

Pentru a se obţine bayerit necontaminat, se maturează hidroxidul de aluminiu gelatinos în soluţie de amoniac, viteza de transformare crescînd cu concentraţia amoniacului şi fiind influenţată de creşterea temperaturii (apare în amestec nordstrandit).

Asupra formării celei de-a III-a faze polimorfe a hidroxidului de aluminiu, nordstranditul, sînt citate condiţii diferite: precipitare din soluţii cu *p*H foarte mare şi maturare îndelungată [6]; precipitare în domeniul de *p*H = 7,5—9 [7]; maturare în mediu de etilendiamină [8].

B y e şi R o b i n s o n [9] lucrînd cu compuşi organici ai aluminiului, în scopul împiedicării efectelor datorite ionilor străini, au găsit că trecerea gelului amorf la pseudoboehmit este spontană la o temperatură mai mică de 70°C. După 10—20 h se produce maturarea la bayerit, iar prelungirea timpului de maturare la 1 an nu duce la apariţia hidrargilitului.

În acelaşi mediu lipsit de anioni străini, maturarea hidroxidului de aluminiu obţinut prin descompunerea aluminiului amalgamat cu apă, urmează transformarea la pseudoboehmit şi bayerit. În funcţie de temperatură, variază viteza de formare a acestor faze: la 20°C, 6 şi 8 h pentru pseudoboehmit şi, respectiv, bayerit, la 60°C durata scade la 0,5 h şi, respectiv, 4 h; creşterea în continuare a temperaturii determină stabilizarea boehmitului [10].

Maturarea în soluţia-mamă în prezenţa ionilor străini este influenţată în mod esenţial de concentraţia ionilor de oxidril [11, 12]. Hidroxidul de aluminiu precipitat din soluţii de clorură de aluminiu şi diferiţi agenţi bazici cristalizează la bayerit după 24 h, cînd s-a utilizat ca agent bazic amoniacul, după cîteva ore pentru hidroxidul de sodiu şi instantaneu pentru hidroxidul de potasiu. După 8 zile se semnalează formare de hidrargilit în prezenţa cationilor alcalini. Aceeaşi observaţie se confirmă la maturarea bayeritului în apă şi în soluţie de aluminat de potasiu. Prin avansarea maturării în timp, diagramele de raze X nu indică modificări ale structurii bayeritice în mediu apos; dimpotrivă, în soluţia de aluminat vîrfurile caracteristice hidrargilitului însoţesc pe cele ale bayeritului şi devin progresiv mai intense [13].

P o h l şi colaboratorii [14] obţin rezultate interesante privind influenţa temperaturii de precipitare şi a timpului de maturare asupra compoziţiei de fază a hidroxizilor de aluminiu.

Precipitarea s-a făcut în mediu alcalin (aluminat de sodiu) şi a constat din două etape: prima, pînă la *p*H = 11,5, urmată de maturare şi a II-a pînă la *p*H = 5,5. S-a observat că prin maturare timp de 5—125 min *p*H-ul creşte cu 0,2—2 unităţi. O influenţă decisivă asupra formării bayeritului a avut-o temperatura: la 25°C se obţine, în special, fază amorfă; la 40°C, chiar după 2 min. de maturare, proporţia de bayerit este de peste 90%, la 90°C, peste 15 min de maturare, proporţia de bayerit scade în favoarea hidrargilitului şi boehmitului.

Una dintre cauzele pentru care s-au comunicat uneori rezultate diferite privind condiţiile de maturare pentru obţinerea unei anumite compoziţii de fază o constituie prezenţa sau absenţa ionilor străini în timpul cristalizării.

Marboe şi Bentur [15] au studiat influenţa unei serii de cationi şi au ajuns la concluzia că ionii alcalini, ca Na, facilitează îndepărtarea protonilor, şi, deci, formarea bayeritului este accelerată, iar cationi puternic polarizabili, ca Pb^{2+}, Te^{+}, frînează cristalizarea. Dintre anioni s-a observat că efectul de frînare este mai mic pentru Cl^- şi NO_3^-, care migrează din micele la o viteză relativ mare, şi este mai mare pentru ionul SO_4^{2-}, puternic reţinut.

Hsu [16], cercetînd fenomenele complicate provocate de anioni, a găsit că inhibarea este direct proporţională cu concentraţia anionului şi că eficienţa creşte în ordinea: clor < sulfat < fosfat < fluor. La formarea bayeritului din pseudoboehmit eficacitatea relativă a anionilor scade în ordinea $Cl^- < ClO_4^- < NO_3^- < Br^- < I^-$.

Baruhisel şi Rich [17] stabilesc o schimbare a structurii nordstrandit—bayerit la hidrargilit—bayerit cu creşterea concentraţiei de clorură de sodiu şi sugerează că această schimbare poate fi corelată cu concentraţia de anion sau de sare.

Faptul că în prezenţa soluţiilor apoase de etilendiamină se poate obţine nordstrandit prin maturarea gelurilor de hidroxid, duce la ipoteza că anionii organici de dimensiuni mari au un efect de inhibare a cristalizării redus.

Mecanismul maturării oxidului hidratat de aluminiu

1. *Studiul relaţiilor dintre speciile apoase ale complecşilor de hidroxoaluminiu*

Prima interpretare mai generală a îmbătrînirii gelurilor de alumină a fost făcută de Marboe şi Bentur [15]. Teoria mecanismului maturării porneşte de la structura soluţiilor de ioni de aluminiu în apă. Din datele de fluiditate şi entropie molară s-a dedus că prin introducerea unui ion străin în apă rezultă un înveliş în jurul ionului care îşi manifestă influenţa la o distanţă mare. Acest înveliş de hidratare nu are dimensiuni şi limite definite, deoarece structura sa se schimbă în timp. În cazul ionului de Al^{3+}, puternic încărcat electric, acesta este capabil să elimine o anumită cantitate de protoni învelişului de hidratare. Astfel, apa din afara învelişului va avea un exces de protoni şi apare acidă, în timp ce apa din învelişul ionului de Al^{3+} are o structură defectă, distorsionată, cu densitate de protoni mai mică. Prin adăugarea unei baze, excesul de protoni din mediu se reduce, determinînd migrarea protonilor afară din înveliş. Se formează ioni dipoli: $[Al^{3+}(OH^-)^{2+}]$ şi $[Al^{3+}(OH^-)_2^+]$ şi, în final, micele prin întrepătrunderea învelişurilor.

Sarcinile negative ale grupelor OH^-, datorită lipsei protonilor din înveliş, nu sînt simetrice în jurul ionului Al^{3+}, şi sistemul poate trece la nivele superioare de energie prin interacţiune electrostatică cu ionii Al^{3+}. Această atracţie electrostatică a grupelor OH^- situate în vecinătatea învelişurilor de hidratare determină formarea de punţi „ol" $Al^{3+}(OH^-)Al^{3+}$. Procesul de „policondensare decurge cînd doi protoni sînt expulzaţi din înveliş, rezultînd o sarcină pozitivă aproximativ la 10 atomi de aluminiu. Pentru ca gelul să se apropie de neutralitate, vor fi reţinuţi anioni, efect ce împiedică temporar continuarea reacţiei şi formarea unui adevărat hidroxid. Gelul format nu este un sistem la echilibru; în condiţii optime, micela, prin rearanjare cristalină (ordonată), în timp, îşi măreşte energia potenţială electrostatică, iar entropia scade.

Efectul de îmbătrînire constă în pierderea apei, a protonilor şi a anionilor, a cationilor străini ca NH_4^+, Na^+, NO_3^-, SO_4^{2-} din micele şi rearanjarea ionilor de Al^{3+} şi OH^-. Dacă se acţionează în sensul îndepărtării protonilor şi ionilor străini din micele, procesul de maturare a gelului de hidroxid de aluminiu se accelerează. Aceasta explică faptul că la un *p*H mare cristalizarea gelului este rapidă, deoarece mediul alcalin ajută îndepărtarea protonilor din învelişul hidrat al micelei.

Pare o caracteristică a hidroxizilor cristalini să formeze structuri cu defecte, care conţin un exces de protoni; aceste defecte structurale sînt răspunzătoare pentru reproductibilitatea slabă a proprietăţilor cristalelor. În ceea ce priveşte dimensiunea cristalelor, aceasta este funcţie de dimensiunea micelelor individuale ale gelului. Aceste micele sînt mici, şi fiecare micelă îmbătrîneşte prin formarea structurii cristaline. Faptul că precipitarea duce la formarea micelelor şi că îmbătrînirea este un proces care implică modificări proprii fiecărei micele, şi nu o interacţiune micelară, explică dimensiunea mică a cristalelor.

Hsu şi Bates [18], pornind de la studiul preparării hidroxizilor din săruri de aluminiu şi hidroxid de sodiu la un raport $NaOH/Al = 0{,}0-3{,}3$ şi de la observaţia că la un raport mai mare de 3 constituenţii sînt trihidraţi cristalini, iar la un raport sub 2,75 produşii sînt săruri bazice, amorfe, postulează mecanismul următor de reacţie.

Au fost luate în consideraţie două concepte:

1. Fiecare ion de Al^{3+} din soluţie este coordinat cu 6 molecule de apă şi contribuie cu 1/2 sarcină pozitivă la fiecare moleculă; cînd ionul de hidroxid este ataşat la ionul de Al^{3+}, jumătate din sarcina sa negativă va fi utilizată pentru a neutraliza jumătatea de sarcină pozitivă, contribuţia ionului de Al^{3+}, lăsînd cealaltă jumătate de sarcină negativă a OH^- nesatisfăcută şi disponibilă de a echilibra 1/2 sarcină pozitivă de la alt ion de Al^{3+}. Ionul de OH^- este împărţit egal de 2 ioni de Al^{3+} şi funcţionează ca o punte între ei.

2. Se consideră că ionii de hidroxoaluminiu tind să policondenseze în cicluri cu şase unităţi structurale sau multipli, similare cu cele găsite în gibsit.

În soluţii acide, ionii de aluminiu reacţionează cu ionii de hidroxil, conform următoarelor reacţii:

$$Al^{3+} + OH^- \rightleftarrows Al(OH)^{2+}$$
$$Al(OH)^{2+} + OH^- \rightleftarrows Al(OH)_2^+$$
$$6\ Al(OH)_2^+ \rightleftarrows Al_6(OH)_{12}^{6+}$$

Această ultimă specie ionică constituie ciclul hexagonal; prin policondensare în continuare se formează polimeri mai mari, cu formula $Al_{10}(OH)_{22}^{8+}$ sau $Al_{13}(OH)_{30}^{9+}$. Dar pe măsură ce sarcina pozitivă a ionului polimer creşte, policondensarea ulterioară încetează, datorită repulsiei electrice. Cînd se formează o cantitate suficientă de ioni hidroxilici pentru a se produce descărcarea ionilor polimeri, aceştia se unesc şi formează $Al(OH)_3$ cristalin.

Studiul soluţiilor de hidroxoaluminiu, obţinute din NaOH şi $AlCl_3$, a condus la observaţia că, la raport molar 2,7, se formează hidrargilit prin maturare îndelungată, iar la raport 3, aluminiul este precipitat complet ca bayerit în cîteva ore [19]. Formarea micelară a $Al(OH)_3$ din îmbătrînirea soluţiilor de hidroxoaluminiu urmează acelaşi proces ca şi precipitarea rapidă, singura diferenţă fiind sursa de OH^- pentru neutralizare. La un raport $NaOH/Al = 3$, se adaugă suficienţi ioni de OH^- pentru neutralizarea completă a aluminiului, în timp ce la îmbătrînire, polimerii hidroxi iau ioni de OH^- din apă, pentru completarea neutralizării, fapt care determină o viteză diferită a celor două procese.

Hidroliza polimerilor este încetată şi decurge după următoarele reacţii:

$$(\text{polimer iniţial})^+Cl^- \xrightarrow[\text{de viteză}]{\text{treaptă determinantă}} (\text{polimer iniţial})^+ + Cl^-$$
$$(\text{polimer iniţial})^+ + H_2O \rightarrow (\text{polimer inilţial})OH + H^+$$
$$X\ (\text{polimer iniţial}) - OH \rightarrow \text{polimer mai mare}$$

Cu cît este mai mare concentraţia Cl^-, cu atît mai mică este disociaţia, şi, în consecinţă, formarea $Al(OH)_3$.

Hem şi Roberson [20] propun un mecanism intrucîtva diferit pentru a putea explica comportarea precipitatelor de hidroxid de aluminiu la toate valorile de *p*H.

La valori de *p*H cu 1—2 unităţi sub punctul de solubilitate minimă a aluminei ($\sim$ *p*H 5,8), ionul de aluminiu este coordinat cu 6 molecule de apă. Sarcina pozitivă puternică a ionului de aluminiu respinge cei doi protoni ai fiecărei molecule de apă şi, pe măsură ce *p*H creşte, elimină un proton, formînd ionul complex monomeric $Al(OH)(OH_2)_5^{2+}$ $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$.

La *p*H aproximativ 5, acest ion complex şi ionul de aluminiu hidratat sînt în cantităţi egale, la *p*H mai mic creşte cantitatea de ion de aluminiu hidratat, iar la valori mai mari creşte cantitatea de ioni complecşi. Doi din aceşti ioni complecşi se pot uni prin pierderea a două molecule, pentru a forma un dimer:

$$2Al(OH)(OH_2)_5^{2+} \rightarrow Al_2(OH)_2(OH_2)_8^{4+} + 2\ H_2O$$

Deprotonizarea, deshidratarea şi policondensarea ulterioară duc la o structură cu 6 ioni de aluminiu coordonaţi octaedric cu formula: $Al_6(OH)_{12}(OH_2)_{12}^{6+}$.

Coalescența micelelor în straturi, prin creșterea și împachetarea straturilor existente, duce la formarea hidrargilitului, cu formula $Al(OH)_3$. Peste punctul de solubilitate minimă, precipitarea bayeritului implică anionul $Al(OH)_4^{1-}$, în general considerat a fi specia de aluminiu dominantă în soluții alcaline.

Reacția care are loc poate fi:

$$Al(OH)_4^{1-} + H^{1+} \rightarrow Al(OH)_3 + H_2O$$

și duce la formarea baieritului, acompaniată de creșterea *p*H-ului soluției.

Ross și Turner [21, 22, 23] au studiat condițiile de formare a hidrargilitului în soluțiile sărurilor de aluminiu diluate, parțial neutralizate (80% cu NaOH). Mecanismul propus pleacă de la ideea coexistenței aluminiului sub formă de ioni mononucleari, polinucleari și sub formă de solid și de la observația experimentală că, inițial, cantitatea de ioni de hidroxoaluminiu polinucleari este foarte mică, trece în scurt timp printr-un maxim și apoi scade treptat. Durata în care se produce acest proces, paralel cu creșterea cantității de solid, este favorizată de temperatură și de concentrații mici ale anionilor. Pentru cazul în care clorul este anionul și ionii polinucleari au formula $Al_6(CO)_{15}^{3+}$, au loc următoarele reacții:

$$Al \cdot 6\,H_2O^{3+}Cl_3^- + n\ NaOH = Al(OH)_nCl_{3-n} \cdot 3H_2O\ (solid) + \\ + n\ NaOH + 3\ H_2O \qquad (1)$$

Faza inițială de solid conține cantități mari de H_2O și Cl^-, este mai solubilă decît hidrargilitul și este nestabilă, raportată la cationii polinucleari.

$$6\,Al \cdot 6\ H_2O^{3+}Cl_3^- + 15\ NaOH = Al_6(OH)_{15}^{3+}Cl_3^- \\ + 15\ NaOH + 36H_2O \qquad (2)$$

Reacția decurge simultan cu reacția (1), dar este mai înceată. Deoarece ionii polinucleari sînt stabili, reacția (1) merge spre stînga, adică faza de solid inițială se dizolvă.

$$Al(OH)_nCl_{3-n} \cdot 3H_2O = Al(OH)_3 + (3-n)\,HCl + n\,H_2O \qquad (3)$$

Aceasta este o reacție consecutivă față de (1), care decurge în mai multe trepte. Din faza solidă formată inițial se elimină Cl^-, H_2O și se rearanjează hidrargilitul, mai stabil decît ionii polinucleari.

Conform acestui mecanism, numărul maxim de cristale de hidrargilit ce rezultă în sistem este determinat de numărul de particule prezente, cînd cantitatea de solid atinge un minim. Mecanismul propus demonstrează că se poate obține hidrargilit chiar la un raport $NaOH/Al = 1{,}5$; cantitatea de cristale va fi influențată de creșterea acestui suport spre valori mai mari (corespunzător dimensiunile de cristale sînt mai mici).

Timpul în care se atinge cantitatea minimă de solid și în care cationii polinucleari trec din maxim la 0 este influențat mult și de prezența anionilor. La concentrații mari, de 0,6 M, diferiții anioni au un efect pronunțat asupra vitezei de cristalizare, datorită tendinței de a fi incluși în solid [25]. Astfel, în prezența ionului Cl^-, nu se formează $Al(OH)_3$ cristalin nici după doi ani de maturare, ci un compus $Al(OH)_{2,5} \cdot Cl_{0,5} \cdot XH_2O$; în cazul NO_3^-, inițial se obține un produs slab cristalizat $Al(OH)_{2,5}\ (NO_3)_{0,5} \cdot X\ H_2O$, care trece în hidrargilit după nouă luni; în prezența ClO_4^- se formează, după trei săptămîni, nordstrandit. Rezultă că tendința de încorporare crește în ordinea $Cl^- > NO_3^- > ClO_4^-$ și se corelează cu creșterea complexității structurale. Smith [25, 26], studiind efectul maturării asupra complecșilor de hidroxo-aluminiu, consideră, de asemenea, posibilitatea existenței a trei tipuri diferite de aluminiu, notate cu Al^a, Al^b, Al^c. Aceste forme ale aluminiului s-au urmărit în soluții conținînd $4{,}5 \cdot 10^{-4}$ mol/l aluminiu, cu o tărie ionică de 10^{-2} (ioni de sodiu, perclorat), raport OH/Al 0,55—3, maturate pînă la 260 de zile; compozițiile s-au determinat printr-o metodă spectrofotometrică (după reacția cu feronul).

S-a ajuns la concluzia că Al^a este compus în întregime din specii monomere: Al^{3+}, $AlOH^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_4^-$. Al^b constă din specii de hidroxizi de aluminiu polinucleari, probabil cu structură din inele cu 6 membri, în care fiecare aluminiu este legat prin perechi de ioni de OH. În timp, inelele tind să fuzioneze în structuri mai mari, pînă devin destul de mari, încît să poată fi filtrate și identificate prin microscopie electronică și raze X, ca particule de hidrargilit. Condensarea inelelor corespunde din punct de vedere cinetic unei reacții de ordinul I în raport cu Al^b. Particulele Al^b cresc în dimensiuni de la $Al_{24}(OH)_{60}^{12+}$ la $Al_{96}(OH)_{264}^{24+}$. Al^c este un material solid, care inițial este parțial amorf și devine repede cristalin, luînd structura hidrargilitului.

Cantitatea de Al^a este aproape constantă după 23 de ore de maturare, indiferent de raportul OH^-/Al, de viteza de adăugare a bazei. Rezultă că suma $Al^b + Al^c$ este, de asemenea, constantă, aceasta indicînd că energia liberă de formare Gibbs pentru Al^b nu este mult mai mică decît pentru Al^c.

*p*H-ul soluțiilor scade cu timpul de maturare pînă se atinge *p*H-ul de echilibru; valorile acestuia sînt compatibile cu valorile termodinamice cunoscute pentru speciile monomere și produsele de solubilitate. *p*H-ul de echilibru depinde de raportul $(r_n)OH^-/Al$ și este mai mic la r_n mai mic. Viteza de atingere a echilibrului este dependentă de r_n și de viteza de adăugare a bazei. Cu cît este mai mic r_n stabilirea echilibrului este mai înceată; la o valoare de 2,8, durata este de 6—8 luni, iar la valoarea 1 timpul este de cîțiva ani.

Cantitatea de Al^b depinde de viteza de adăugare a bazei: cu cît aceasta este mai mică, se formează mai mult Al^a și Al^b și, respectiv, mai puțin Al^c. Inițial, Al^a este convertit rapid în Al^b, apoi rămîne constant. Cu timpul de maturare, Al^b scade după o lege de ordinul I; pe măsură ce Al^b dispare, se formează o cantitate echivalentă de Al^c. După stabilirea echilibrului cantitatea de Al^b este sub limita de determinare.

2. *Studiul maturării gelurilor de alumină în mediu deionizat*

Pornind de la ideile lui Marboe și Bentur asupra rolului ionilor străini în evoluția gelului de alumină, Gastuche și Herbillon [27] studiază maturarea gelurilor în mediu deionizat. Din rezultatele obținute, se conclude că eliminarea ionilor contaminanți (prin dializă) joacă un rol mai important în determinarea vitezei de cristalizare, decît valoarea *p*H. Se confirmă ipoteza că factorii care contribuie la mărirea numărului de protoni sau de alți ioni străini în afara micelei accelerează îmbătrînirea gelului de hidroxid de aluminiu, iar factorii ce favorizează reținerea protonilor, a cationilor și a anionilor în micelă întîrzie cristalizarea. Se enunță regula că, indiferent de *p*H-ul de precipitare a gelului, deionizarea prin dializă induce mai greu sau mai ușor, dar în toate cazurile, sinteza trihidraților cristalini.

Gastuche și Herbillon sînt primii care au arătat că deionizarea gelurilor precipitate la *p*H acid (*p*H = 4,6) permite cristalizarea directă la hidrargilit. Această concluzie este confirmată prin studii de obținere a bayeritului și hidrargilitului din geluri preparate prin descompunerea aluminiului amalgamat în mediu apos, alcalin sau de acizi carboxilici și prin schimb de ioni cu o rășină anionică [28].

Prin maturare în mediu apos se obține bayerit, care constă din particule triunghiulare (piramide stratificate paralel la bază) bine dezvoltate, unite ocazional la capete, pentru a forma clepsidre; în mediu alcalin se observă o alungire a piramidelor.

Prin maturare în mediu de acizi carboxilici, viteza de cristalizare se micșorează, iar gelul inițial pseudoboehmit este convertit la gel prehidrargilit, care cristalizează la hidrargilit.

Maturarea gelurilor obținute din săruri de aluminiu la *p*H = 6,5—7 cu rășină schimbătoare de ioni duce la formarea unui amestec de hidrargilit și bayerit. Rezultă că gelurile de alumină pot cristaliza la *p*H mic în prezența acizilor formic, acetic sau butiric, pentru a da hidrargilit, dar acizii mai slabi (carbonic, fenol) nu inhibă complet formarea bayeritului.

Prin precipitarea hidroxidului de aluminiu în suspensii apoase pot apărea două tipuri de gel:

— pseudoboehmit, în absența acizilor, nu este încărcat electric și cristalizează rapid la bayerit;

— gel prehidrargilit, în soluții acide, este încărcat pozitiv, și în absența anionilor anorganici cristalizează încet la hidrargilit.

Efectul de inhibare a anionilor anorganici asupra cristalizării hidrargilitului este atribuit formării sărurilor de aluminiu bazice amorfe, insolubile. Faptul că anionii carboxilici nu interferează se explică prin formarea ionilor de aluminiu carboxilici bazici, solubili.

Plecînd de la rezultatele obținute în mediu deionizat de Gastuche și Herbillon, s-a studiat cinetica deionizării și cristalizării prin electroliză și dializă a gelurilor de hidroxid de aluminiu, în scopul găsirii mecanismului de reținere a ionilor de particulele de hidroxid și stabilirii factorilor determinanți [29].

Experienţele au sugerat existenţa la suprafaţa particulelor de hidroxid a unui strat ionic dublu, format dintr-un strat de protoni adsorbiţi pe suprafaţa gelului şi un strat de anioni, care asigură electroneutralitatea sistemului.

Se consideră că, în stare amorfă, gelul este constituit din subcristale pe care se găsesc feţe comune celor doi trihidroxizi, ce expun pe suprafaţele (001) un plan compact de grupe OH^-. După modelul lui Stern se reprezintă interfaţa gelului în suspensie: un plan compact de grupe OH^-, corespunzînd feţei (001), urmat de un strat de protoni adsorbiţi.

Studiul cinetic al deionizării a scos în evidenţă faptul că anionii sînt mai puternic reţinuţi de gel decît cationii. *p*H-ul mediului este determinant pentru deionizarea anionică: cînd condiţiile de *p*H sînt astfel încît sarcina de suprafaţă este pozitivă, *p*H $< 8{,}2$, hidroxidul reţine ionii de H^+ şi anionii în stratul dublu. Îndepărtarea anionilor este legată de cea a protonilor, ce se produce lent, deoarece trecerea ionilor de H^+ în soluţie diminuează *p*H-ul. Controlul *p*H-ului, prin neutralizarea ionilor de H^+ pe măsura eliberării lor, permite reorganizarea hidroxidului de aluminiu prin diminuarea ireversibilă a suprafeţei active disponibile pentru adsorbţii ionice.

Conform modelului lui S t e r n feţele (001) ale subcristalitelor formate de $Al(OH)_3$ conţin un plan de ioni de OH^-, pe care sînt adsorbiţi ionii de H^+; pe acest strat de protoni se găsesc legaţi puternic anionii.

3. *Stabilitatea hidroxizilor de aluminiu la maturare şi implicaţii geochimice*

S c h o e n şi R o b e r s o n [30], urmărind stabilitatea diferitelor forme de hidroxizi de aluminiu şi transformările de fază care au loc la maturare, au ajuns la concluzii interesante privind explicarea formelor cristaline de trihidroxizi naturali.

Experienţele au pornit de la soluţii conţinînd ca anion străin ClO_4^-, care micşorează efectul de trecere la precursori metastabili, ce duc la rezultate eronate.

În tabelul 1 se prezintă condiţiile de maturare şi rezultatele de difracţie.

Tabelul 1

REZULTATELE DE DIFRACŢIE A RAZELOR X.

Proba	OH/Al	τ maturare	*p*H final	Distanţa şi intensitatea relativă					
				d, Å	*I*	*d*, Å	*I*	*d*, Å	*I*
1	2,32	16 h	4,94						
2	2,32	2 zile	4,83	4,70	20	4,37	24		
3	2,32	10 zile	4,70						
4	2,79	16 h	5,28						
5	2,79	2 zile	5,17						
6	2,79	10 zile	4,83	4,90	28	4,40	24		
7	2,90	16 h	5,85						
8	2,90	2 zile	5,69						
9	2,90	10 zile	6,45	4,90	76	4,40	52		
10	3,15	16 h	8,87	4,37	28	4,40	80	2,23	24
11	3,15	2 zile	9,01	4,77	14	4,36	188	2,22	36
12	3,15	10 zile	8,95			4,46	160	2,24	28
13	3,52	16 h	9,48	4,75	20	4,37	120	2,23	36
14	3,52	2 zile	9,69	4,77	16	4,37	240	2,23	48
15	3,52	10 zile	9,54			4,37	280	2,22	48

Se observă că numărul de vîrfuri şi intensitatea lor creşte pe măsură ce creşte *p*H-ul şi timpul de maturare. Din figura 1 în care *E*, *F*, *G* reprezintă, respectiv, hidrargilit, bayerit şi nordstrandit pure, rezultă că vîrful de la 4,7—4,9 Å este caracteristic hidrargilitului, iar vîrfurile de la 4,4 şi 2,2 Å sînt caracteristice bayeritului.

Din curbele de difracţie *B*, *C*, *D*, reprezentînd probele 10, 11, 12, obţinute a *p*H=9, se observă că o dată cu creşterea timpului de maturare se stabilizează structura bayeritică: vîrful de la 2,2 Å creşte în intensitate, iar cel de la 4,8 Å dispare.

Aşa cum au arătat recent o serie de autori, hidrargilitul se formează la *p*H acid, dar particulele sînt foarte fine şi de cele mai multe ori nu s-au regăsit în faza solidă, din cauza unei filtrări insuficiente. Pentru a se putea pune în evidenţă formarea hidrargilitului în mediu acid, produsul obţinut s-a

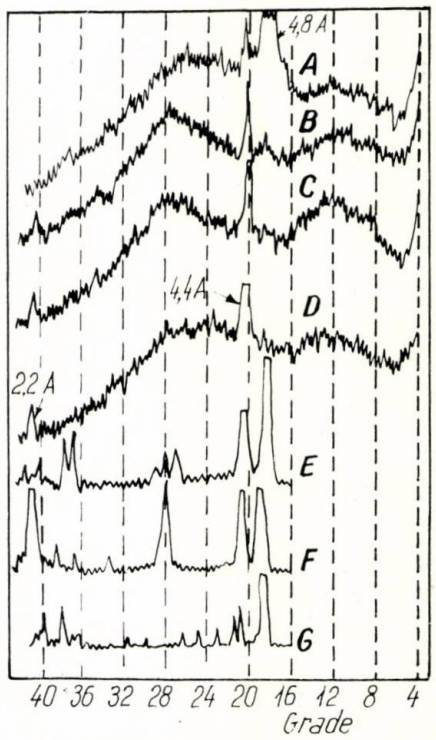


Fig. 1. Difractogramele trihidraţilor de alumină

analizat prin difracţie cu raze X pe membrane — filtru de 0,1 μ. A rezultat că probele obţinute la un raport 2,7—2,9 (*p*H=4,8) dau un vîrf larg la 4,8,Å, caracteristic hidrargilitului.

Prin maturarea hidrargilitului sau bayeritului în soluţia-mamă, dimensiunile de cristalite cresc; la *p*H intermediar cristalitele de hidrargilit se micşorează şi dispar treptat, dovedind faptul că este instabil faţă de bayerit.

Pentru identificarea celei de-a treia forme polimorfe a hidroxidului de aluminiu, s-au efectuat experienţe la *p*H cuprins între 9,46 şi 12. Rezultatele nu au dus la găsirea unui domeniu limitat de *p*H în care se obţine bayerit sau nordstrandit. S-a găsit că mediile slab alcaline iniţiază formarea nordstranditului şi cele puternic alcaline, formarea bayeritului, dar bayeritul este instabil faţă de nordstrandit.

În ceea ce priveşte structura celor trei forme polimorfe, diferenţa se datoreşte aranjării succesive a straturilor de hidroxid de aluminiu prin comprimare, provocată de distorsiunile de polarizare indusă a ionilor de hidroxid [37].

Studiile de maturare au permis să se explice abundenţa în natură a formei hidrargilitice a hidroxidului de aluminiu, datorită predominanţei naturii acide a celor mai multe medii. Lipsa bayeritului şi nordstranditului, chiar în medii alcaline, indică preferinţa ionilor de aluminiu de a forma aluminosilicaţi cu ionii silicat de obicei răspîndiţi.

Influenţa maturării asupra texturii

Trecerea stărilor amorfe în cristaline, prin care atomii se distribuie în reţele cristaline, ce tind să atingă o energie potenţială minimă este însoţită de transformări ale dimensiunii particulelor, care determină o textură diferită.

Suprafaţa creşte la începutul maturării prin dezvoltarea cristalinităţii pseudoboehmitului, apoi cu mărirea duratei de maturare suprafaţa scade, stabilindu-se la o anumită valoare. Aceasta se explică prin formarea bayeritului cu suprafaţă mică şi prin atingerea unui anumit echilibru structural [9,31].

Rolul agregării particulelor la îmbătrînirea hidraţilor de alumină s-a pus în evidenţă prin efectuarea precipitării şi maturării în diferite medii hidrolitice: apă, etanol, glicerină. Adaosurile de neelectroliţi solubili în apă produc schimbări ale învelişului de solvatare, ceea ce influenţează caracteristic coagularea şi hidratarea [32]. Urmărirea suprafeţei specifice

a hidraților amorfi a dus la observarea unor valori mai mici în cazul soluției de etanol, față de apă și glicerină, sugerînd că acesta inițiază asocierea particulelor primare.

Valorile mari ale suprafeței, în cazul soluțiilor de glicerină de 10%, indică o inhibare a acestui proces, probabil datorită adsorbției de glicerină a particulelor primare. Maturarea precipitatului proaspăt în apă sau în soluții de etanol determină apariția imediată a pseudoboehmitului, în timp ce soluțiile de glicerină întîrzie formarea acestei faze. În cele mai multe cazuri, formarea pseudoboehmitului este însoțită de creșterea progresivă a suprafeței la valori maxime. Totuși, printr-o depozitare mai prelungită în soluția-mamă se produce o micșorare a suprafeței, datorită creșterii progresive a gradului de adeziune dintre particulele de boehmit.

Din studiul izotermelor de adsorbție s-a dedus că o anumită textură poate fi asociată cu una dintre formele hidroxidului de aluminiu obținut prin cristalizare spontană a precipitatului produs prin hidroliza alcoxizilor de aluminiu [33,34]:

	Amorf	Pseudoboehmit	Trihidroxid
Tip de izotermă	II	IV	II
Suprafața, m^2/g	400	450	10

S-a găsit că volumul de pori și suprafața pot fi influențate mult și de concentrația de solid a sistemului dispers; cu cît acesta este mai mare, porozitatea se micșorează. Sistemul de pori este format din canale cu porțiunile fine lipite de contactele dintre particule, datorită împachetării solidului în stare de gel; proporția microporilor este mai mare la concentrații de solid mai mari. Modificarea izotermelor de adsorbție și a formei buclei de histerezis a fost semnalată și la maturarea în mediu apos la temperatura de 95 °C a unui amestec baierit-pseudoboehmit [35]. Izotermele probei inițiale de tip II cu buclă de histerezis B s-au transformat în tip IV, cu buclă tip E sau A + E. Aceasta reflectă o restructurare, în timpul maturării, a porilor constituiți din plăcuțe paralele în pori tubulari cu secțiuni transversale variabile sau a unor pori în formă de pungă.

S-a arătat că în procesul de maturare se disting etapele de cristalizare a fazei amorfe, cu formare de cristalite mici, cu suprafețe mari, și de formare a particulelor secundare, cu suprafață mică. Evoluția acestor procese este influențată de temperatura și pH-ul mediului [36]. La pH=7 viteza de cristalizare a boehmitului microcristalin crește cu mărirea temperaturii:

Temperatura, °C	Suprafața maximă, m^2/g	Durata maturării, h
50	280	20
70	300	7
90	330	3

La pH=11 și o temperatură de 20° C, condiții de formare a bayeritului, perioada de formare a fazei fin dispersate este de 2 h, cînd suprafața atinge un maxim de 280 m^2/g. Particulele primare de 60Å, prin maturare în continuare, se asociază printr-un proces de suprafață și de volum și trec în particule secundare, cu dimensiuni pînă la 1 800 Å, cărora le corespunde o suprafață de 20 m^2/g.

Concluzii

Din materialul prezentat, care reflectă etapa actuală a nivelului cercetărilor în această problemă, se desprind următoarele concluzii:

1. Maturarea gelului de hidroxid de aluminiu este inhibată de prezența ionilor străini, în special anioni anorganici, ca: SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^- etc. Substanțele organice au un efect de inhibare redus: în prezența acizilor formic, acetic, butiric, se formează hidrargilit, iar în mediu de etilendiamină — nordstrandit.

2. În absența anionilor străini, care se adsorb puternic în micele, pH-ul soluției-mamă controlează structura precipitatului de hidroxid de aluminiu. Hidrargilitul se formează la un pH mai mic de 5,8, bayeritul la un pH mai mare de 5,8; nordstranditul se formează încet la un pH mai mare de 5,8, probabil pe seama bayeritului.

3. Deionizarea prin dializă induce sinteza trihidraților cristalini de aluminiu indiferent de pH-ul de precipitare a gelului. Deionizarea gelurilor precipitate la pH acid duce la cristalizarea directă a hidrargilitului.

4. Mecanismele propuse consideră că formarea speciilor cristaline are loc prin policondensarea ionilor complecși de aluminiu, inele hexagonale, cu formula $Al_6(OH)_{12}^{6+}$ sau $Al_6(OH)_{1:2}(OH)_{12}^{6+}$

5. Lipsa nordstranditului și bayeritului în natură și abundența hidrargilitului reflectă natura predominant acidă a solului.

6. Evoluția gelului prin maturare determină modificări texturale legate de transformările de fază și de apariția particulelor secundare.

Bibliografie

1. Calvet, E., Boivinet, P., Noel, M., Thibon, H., Maillard, A. și Tertian, R., Bull. Soc. Chim. Fr. **20**, 1953, p. 99.
2. Imelik, B. și Mathieu, M. V., J. Chim. Phys., **51**, 1954, p. 651.
3. Papée, D., Tertian, R. și Biais, R., Bull. Soc. Chim. Fr, 1958, p. 1 301.
4. Lippens, B. C., Teză de doctorat, Delft, 1961.
5. Comes, L. E., De Boer, J. H. și Lippens, B. C., Proc. Int. Symp. Reach. Solids, 1961, p. 317.
6. Rooksby, H. P., The X-ray Identification And Crystal Structure of Clay Minerals. London, 1961, p. 354.
7. Van Nordstrand, R. A., Hettenger, W. P. și Keith, C. D., Nature **177**, 1956, p. 713.
8. Hauschild, U., Z. Anorg. Allg. Chem. 324, 1963, p. 15.
9. Bye, G. C. și Robinson, J. G., Kolloid Z.Z. Polym, **198**, 1964, p. 53.
10. Simon, A., Scheibe, H. și Pohl, K., Z. Anorg. Allg. Chem. **314**, 1962, p. 61.
11. Ginsberg, H., Hüttig, W. și Stiehl, H., Z. Anorg. Allg. Chem. **309**, 1961, p. 233; **318**, 1963, p. 15.
12. Cealii, V. P. și Makarova, Z. I., Ukr. Him. Jurn. **10**, 1968, p. 996.
13. Sato, T., J. Appl. Chem. **6**, 1961, p. 207.
14. Pohl, K. și Meissner, D., Z. Anorg. Allg. Chem. **343**, 1966, p. 39.
15. Marboe, E. C. și Bentur, S., Silicat. Ind. **26**, 1961, p. 389.
16. Hsu, P. H., Soil Sci. **103**, 1967, p. 101.
17. Barnhisel, R. I. și Rich, C. I., Proc. Soil Sci. Soc. Amer., **29**, 1965, p. 531.
18. Hsu, P. H. și Bates, Mineral Mag. **33**, 1964, p. 749.
19. Hsu, P. H., Soil Sci. Soc. Amer. Proc., **30**, 1966, p. 173.
20. Hem, J. D. și Roberson, C. E., U.S. Geal. Surv. Water-Supply Paper 1827-A, 1967.
21. Turner, R. C., Can. J. Chem. **47**, 1969, p. 2 521.
22. Turner, R. C. și Ross, G. J., Can. J. Soil Sci., **49**, 1969, p. 389.
23. Turner, R. S. și Ross, G. J., Can. J. Chem., **48**, 1970, p. 723.
24. Ross, G. J. și Turner, R. C., Soil Sci. Amer. Proc. **35**, 1971, p. 389.
25. Smith, R. W., Adv. Chem. Ser. **106**, 1971, p. 250.
26. Smith, R. W., U.S. Geol. Survey Water — Supply Paper 1827-D, 1972.
27. Gastuche, M. C. și Herbillon, A., Bull. Soc. Chim. Fr., 1962, p. 1 404.
28. Mc Hardy, W. J. și Thomson, A. P., Mineral. Mag. **38**, 1971, p. 358.
29. Saisse, H., Cohen, J. și Kern, R., J. Chim. Phys., 1972, p. 428.
30. Schoen, R. și Roberson, C. E., Amer. Mineralog. **55**, 1970, p. 43.
31. Johnson, M. F. L. și Mooi, J., J. Cat. **10**, 1968, p. 342.
32. Bye, G. C. și Robinson, J. G., Chem. Ind. **7**, 1961, p. 433. Chem. Ind. **11**, 1963, p. 612.
33. Aldcraft, D., Bye, G. C. și Hughes, C. A., J. Appl. Chem., **19**, 1969, p. 167.
34. Aldcroft, D., Bye, G. C. și Gigbo, G. O., Trans. Brit. Ceram. Soc. **70**, 1971, p. 19.
35. Dardan, M. și Udrea, I., Rev. Chim., **23**, 1972, p. 351.
36. Kefeli, L. M., Kin. Kat. **XIII**, 1972, p. 1 020.
37. Elderfield, H. și Hem, J. D., Mineral. Mag., **39**, 1973, p. 89.

▲ ▲ ▲

ION SOLACOLU
MARIA MAVRODIN-TĂRĂBÎC
IOANA ONACA

Conversia în energie electrică a energiei chimice a combustibililor solizi în sisteme prevăzute cu pile de combustie

D.C. 621.352.6

The possibility of increasing the conversion yields of solid fuels from chemical energy into electric energy, in industrial systems designed with combustion piles is pointed out.

Stadiul actual şi ritmul de dezvoltare a tehnicii ridică două probleme de rezolvarea cărora este legată însăşi existenţa viitoare a civilizaţiei umane: criza de energie, efect al caracterului limitat al rezervelor de combustibili naturali şi al creşterii necesităţilor energetice ale unei societăţi industrializate, şi poluarea mediului înconjurător, în care procedeele actuale termoenergetice de conversie în energie electrică a energiei chimice a combustibililor naturali au o contribuţie însemnată. Întrucît procedeele de captare şi de conversie a energiei primare (electromagnetică) nu se prevăd a se realiza practic într-un viitor previzibil şi întrucît procedeele de obţinere a energiei utile pe seama energiei eliberate în reacţiile de fisiune sau de fuziune nucleară nu vor rezolva problema poluării mediului, ci, dimpotrivă, reziduurile lor vor deveni surse importante de poluare radioactivă, cercetările în acest domeniu sînt în mod necesar orientate în scopul valorificării superioare a rezervelor de combustibili naturali, al creşterii randamentului de conversie în energie utilă a energiei lor chimice, al utilizării combustibililor naturali consideraţi în prezent neeconomici.

În condiţiile actuale în care rezervele naturale de hidrocarburi sînt limitate, eforturile trebuie îndreptate spre găsirea de noi resurse de energie, înlocuitoare a hidrocarburilor, sau către rentabilizarea conversiei energiei chimice a combustibililor solizi şi, în special, a cărbunilor inferiori.

Într-o lucrare anterioară [1] s-a arătat posibilitatea conversiei directe în energie electrică a energiei chimice a gazului natural; în această lucrare se analizează una dintre posibilităţile de valorificare superioară a combustibililor solizi, de creştere a randamentului de conversie a energiei lor chimice în energie utilă şi folosirea lor drept combustibil în sisteme de producere a energiei electrice prevăzute cu pile de combustie de temperatură înaltă.

1. Pilele de combustie — procedeu modern de obţinere a energiei electrice

Pilele de combustie, procedeu de conversie directă în energie electrică a energiei chimice a combustibililor, se caracterizează, în comparaţie cu procedeele convenţionale, prin randamente de conversie deosebit de ridicate şi prin caracter nepoluant [2—4].

Pe baza datelor de prognoză din literatura de specialitate la nivelul anului 1980, în schema din figura 1, sînt prezentate randamentele de conversie actuale şi de perspectivă, care caracterizează principalele procedee de obţinere a energiei electrice.

Optimizarea procedeelor actuale termoenergetice (motor — generator. . . .turbină cu vapori — generator) va permite ridicarea randamentului de conversie a energiei chimice a combustibililor pînă la 35—40%, iar procedeele noi (termoionic, magnetohidrodinamic) pînă la 45—55% (deoarece, într-o primă fază, realizează conversia în energie electrică a energiei conţinută de gaze cu temperaturi pînă la 2 500 °C).

În comparaţie cu celelalte procedee de obţinere a energie electrice, pilele de combustie realizează conversia directă a energiei chimice a combustibililor, fără trecerea prin faza intermediară (căldură), deci cu randamente comparativ mult mai ridicate. Un alt avantaj al pilelor de combustie constă în aceea că randamentele realizate nu depind de gabaritul instalaţiei (valorile prezentate în figura 1 pentru procedeele actuale de obţinere a energiei electrice caracterizează numai unităţile cu putere instalată mare).

În prezent, dezvoltarea pilelor de combustie este limitată de preţul relativ ridicat al energiei electrice obţinute, care se datoreşte în mare măsură preţului combustibililor utilizaţi (de exemplu, hidrogen, hidrazină, metanol) ceea ce face necesară orientarea cercetărilor în direcţia realizării de sisteme de pile care să consume combustibili ieftini şi uşor accesibili.

2. Combustibili economici

Într-o lucrare anterioară [1] s-a arătat că, deoarece pînă în prezent nu s-au realizat sisteme de electrocatalizatori care să permită conversia directă a energiei chimice a combustibililor naturali (cărbuni, fracţiuni petroliere grele), conversia trebuie realizată pe cale indirectă, după reformarea lor prealabilă.

Cu toate că hidrogenul rămîne un combustibil ideal pentru pile (electrocatalizatori ieftini, reacţii de electrooxidare simple, energie de activare mică) şi cu toate că utilizarea drept combustibil în pile a oxidului de carbon necesită electrocataliza-

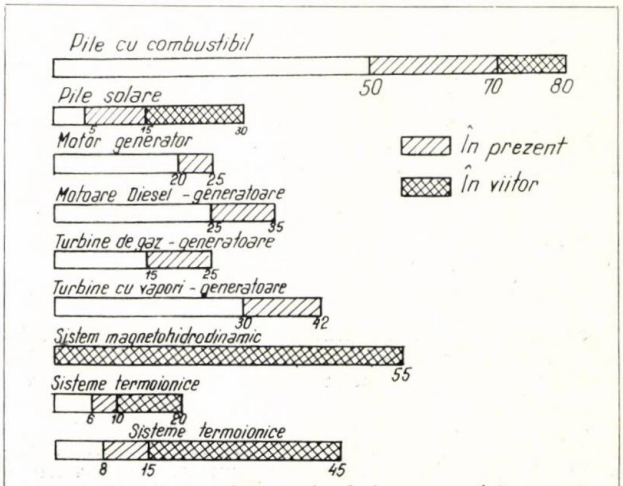


Fig.1. Randamentele actuale şi de perspectivă, caracteristice pentru principalele procedee de obţinere a energiei electrice.

Tabelul 1

VARIAȚIA TENSIUNII ELECTRICE ȘI A RANDAMENTULUI TERMODINAMIC CU TEMPERATURA PENTRU REACȚIILE CARE AU LOC ÎN PILELE DE COMBUSTIE

Reacția	Temperatura de funcționare, °C							
	300		600		900		1 200	
	V	τ_t	V	τ_t	V	τ_t	V	τ_t
$C + O_2 = CO_2$	1,02 V	1,00	1,02 V	1,00	1,02 V	1,01	1,02 V	1,01
$2C + O_2 = 2\ CO$	0,70 V	1,25	0,84 V	1,50	0,98 V	1,75	1,12 V	2,00
$2\ CO + O_2 = CO_2$	1,33 V	0,91	1,20 V	0,81	1,06 V	0,72	0,92 V	0,63
$CH_4 + 2\ O_2 = CO_2 + 2\ H_2O$	1,04 V	1,00	1,04 V	1,00	1,04 V	1,00	1,04 V	1,00
$2\ H_2 + O_2 = 2\ H_2O$	1,18 V	0,94	1,11 V	0,88	1,03 V	0,80	0,95 V	0,73

tori mai scumpi, condiții de reacție mai dificile (energie de activare mai mare, deci temperatură mai ridicată), iar performanțele obținute sînt relativ mai scăzute, posibilitatea folosirii oxidului de carbon (combustibil secundar) în pile care lucrează la temperatură ridicată trebuie luată în considerare datorită particularităților de reformare a combustibilului primar (cărbuni fosili).

Reformarea cărbunilor cu vapori de apă la hidrogen și oxid de carbon este o operație dificil de condus în condiții economice, datorită caracterului său endoterm pronunțat. În practică, reformarea combustibililor solizi într-un combustibil mai ușor oxidabil se poate face mai comod pe cale indirectă: într-o primă fază are loc conversia cărbunilor la oxid de carbon pe seama oxigenului furnizat de bioxidul de carbon recirculat în instalație, iar în a doua fază are loc conversia oxidului de carbon cu vapori de apă, obținîndu-se în final un gaz combustibil cu conținut de hidrogen și oxid de carbon. Faza a doua a procesului de reformare a cărbunilor poate avea loc într-un reactor de reformare exterior sau chiar în însuși anodul pilei, caz mai avantajos deoarece transferul de căldură este mult îmbunătățit, iar electrocatalizatorul anodic este și catalizator de reformare. Utilizarea oxidului de carbon drept combustibil este, de asemenea, posibilă în pile care lucrează la temperatură suficient de ridicată (energia de activare a reacției de electrooxidare este mare).

3. Aspecte termodinamice

Datele termodinamice ale reacțiilor care stau la baza producerii curentului electric în pile permit calculul variației cu temperatura a tensiunii electrice și a randamentului pilei, cu ajutorul relațiilor cunoscute:

$$E = \frac{-\Delta H}{nF + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p} \quad \text{și} \quad \eta_T = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}$$

în care:

ΔH este variația de entalpie;
ΔS — variația de entropie;
F — constanta lui Faraday;
n — numărul de sarcini electrice;
$(\partial E/\partial T)_p$ — variația tensiunii electrice cu temperatura.

Valorile tensiunilor electrice și ale randamentelor termodinamice realizate teoretic de pilele de combustie, la diferite temperaturi, sînt prezentate în tabelul 1.

Datele prezentate în tabelul 1 ilustrează avantajul deosebit pe care îl are folosirea în pile a combustibililor solizi și efectul favorabil al ridicării temperaturii de lucru, în acest caz. Cu toate acestea, utilizarea directă în pile a combustibililor solizi nu este recomandabilă datorită densităților de curent mici obținute, în condițiile unor suprafețe active reduse [5]. Rezultă că, în scopul conversiei în energie electrică a energiei chimice a combustibililor solizi, este necesară gazeificarea lor prealabilă, cu toate că randamentul de conversie al unui sistem gazeificator-pilă va fi întotdeauna mai scăzut decît randamentul de conversie directă, datorită unui transfer de căldură imperfect dintre cele două faze ale procesului: gazeificarea endotermă și combustia exotermă.

De asemenea, din datele prezentate în tabelul 1 rezultă că, spre deosebire de randamentul termodinamic al reacției de producere a oxidului de carbon ($2C + O_2 \rightarrow 2\ CO$) a cărei valoare crește cu ridicarea temperaturii, randamentul termodinamic al reacției care stă la baza producerii curentului electric în pilă ($2\ CO + O_2 \rightarrow 2\ CO_2$) scade, ceea ce impune o foarte atentă stabilire a regimurilor de temperatură din gazeificator și din pilă și a unității de transfer de căldură dintre cele două părți ale instalației.

4. Pile de temperatură înaltă cu oxid de carbon

Gazeificarea cărbunilor (reformarea cu bioxid de carbon la oxid de carbon) necesită temperaturi de ordinul a 700—900 °C, în scopul asigurării unei viteze de reacție acceptabile și a unor randamente de conversie ridicate. Pe de altă parte, rentabilizarea procesului impune ca întreaga sau cea mai mare parte din cantitatea de căldură consumată în gazeificator să fie obținută pe seama căldurii degajate în pilă; existența unei unități de schimb de căldură, în acest domeniu de temperatură, face necesar ca pila de combustie să lucreze la o temperatură cu cel puțin 50 °C mai ridicată. Pilele care lucrează în acest domeniu de temperatură, care pot utiliza drept combustibil oxid de carbon (singur sau în amestec cu bioxid de carbon sau bioxid de carbon și vapori de apă) și care au fost descrise amănunțit în publicații anterioare [6,7], sînt:

— pile care utilizează drept electrolit amestecuri topite de carbonați alcalini și care lucrează în domeniul 500—800 °C [8—11];

— pile care utilizează electroliți ceramici pe bază de *zirconie* stabilizată cu oxid de calciu sau oxid de ytriu și care funcționează în domeniul 900—1 200 °C [12—15].

5. Aspecte cinetice ale electrooxidării oxidului de carbon

În pilele cu electrolitul constituit dintr-o topitură de compoziție eutectică de carbonați alcalini și care funcționează la temperaturi cuprinse între 500 și 800 °C electrooxidarea oxidului de carbon se realizează pe seama anionului CO_3^{2-} din electrolit, după un mecanism de reacție care nu este încă elucidat. Reacția globală este: $CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$. Anionul CO_3^{2-} se reface la catod, ca urmare a reacției dintre oxigen și bioxidul de carbon dizolvat în electrolit (migrat de la anod) sau adăugat în amestecul comburant (după reacția $CO_2 + 1/2\ O_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$).

Utilizarea unui combustibil cu conținut ridicat de oxid de carbon prezintă pericolul descompunerii pirolitice a acestuia, la temperatura ridicată de lucru, cu depunere de carbon pe anod, reacție favorizată de însuși electrocatalizatorul anodic. Acest dezavantaj poate fi înlăturat prin reducerea gradului de conversie în gazeificator (conversie în exces de bioxid de carbon), prezența bioxidului de carbon în amestecul combustibil îngreunînd descompunerea pirolitică a oxidului de carbon, sau prin adăugarea de vapori de apă în amestecul combustibil. Prezența unui electrocatalizator adecuat în anod și a vaporilor de apă, permite conversia oxidului de carbon la bioxid de carbon și hidrogen; electrooxidarea oxidului de carbon este favorizată, electrodul comportîndu-se ca un anod pentru hidrogen [16] (acesta, produs „in situ", are o reactivitate deosebită).

Drept electrocatalizatori anodici se utilizează metale de tranziţie cu porozitate ridicată, ordinea de reactivitate la 700—750 °C fiind: Pt > Fe sau Ni platinat > Fe > Ni > Co > Cu > Cr > Mn [17].

În condiţiile în care reacţia catodică de formare a anionului CO_4^{2-} are loc pe seama bioxidului de carbon format prin oxidarea anodică a oxidului de carbon, în electrolitul topit trebuie să aibe loc un transport eficient de bioxid de carbon. În realitate, în electrolit se stabileşte un gradient de concentraţie a bioxidului de carbon şi polarizarea catodului creşte considerabil. Pentru eliminarea acestui inconvenient, în amestecul comburant se adaugă cantitatea de bioxid de carbon necesară desfăşurării procesului catodic (în electrolit nu mai are loc un transport de bioxid de carbon de la anod spre catod, ci numai de anion CO_3^{2-}, întreaga cantitate de bioxid de carbon care se formează în procesul anodic eliminîndu-se odată cu vaporii de apă şi cu oxidul de carbon nereacţionat şi recirculîndu-se în instalaţie spre gazeificator).

Singurul electrocatalizator catodic eficient şi rezistent la condiţiile excesive de coroziune (prezenţa simultană a oxigenului, a bioxidului de carbon şi a topiturii alcaline, temperatura ridicată) este argintul [18].

Cu toate îmbunătăţirile aduse, pilele cu electrolit topit (amestec eutectic de carbonaţi alcalini, liber sau imobilizat în suporturi ceramice de magnezie sinterizată) care funcţionează în domeniul 500—800 °C, nu au reuşit să furnizeze densităţi de curent mai mari de 50 mA/cm², ceea ce a făcut ca acest tip de pile de combustie să aibe o dezvoltare limitată.

Rezolvarea practică a electrooxidării unor combustibili cu conţinut ridicat de oxid de carbon şi a realizării unui transfer de căldură optim între pila de combustie şi gazeificator (furnizarea întregii cantităţi de căldură necesară gazeificării) este folosirea în instalaţiile de conversie în energie electrică a energiei chimice a combustibililor solizi a pilelor cu electrolit ceramic, care lucrează în domeniul de temperatură 900—1 200 °C. Principiul de funcţionare al acestui tip de pile a fost descris anterior [19]: în catodul poros are loc electroreducerea oxigenului gazos din amestecul comburant, ionii O^{2-} sînt transportaţi prin electrolitul ceramic (prin intermediul vacanţelor anionice ale reţelei de zirconie stabilizată) spre anod, unde are loc electrooxidarea combustibilului (pila cu electrolit ceramic funcţionează ca o pilă de concentraţie cu oxigen). Reacţia anodică este favorizată de temperatura ridicată de funcţionare, iar scăderea randamentului de conversie a oxidului de carbon datorită ridicării temperaturii (tabelul 1) nu reprezintă o pierdere de energie utilă, deoarece gazele care părăsesc anodul sînt utilizate într-un arzător final, pentru menţinerea temperaturii de funcţionare a pilei. Sistemele cu putere mai mare de 0,5 kW sînt autoterme, ceea ce face procesul deosebit de rentabil. Temperatura ridicată de funcţionare (superioară valorii de 1 000 °C) permite un bun transfer de căldură spre gazeificator, precum şi ridicarea temperaturii din gazeificator, cu efecte deosebit de favorabile asupra vitezei de reacţie şi randamentelor de conversie a cărbunilor în oxid de carbon.

Pilele de combustie cu electrolit ceramic sînt: necorozive, simplu de construit, uşor de miniaturizat, nu reclamă electrocatalizatori anodici scumpi şi au o bună stabilitate chimică şi termică. Drept catalizatori ai reacţiei de electrooxidare a oxidului de carbon s-au utilizat: cărbune [13], oxizi de nichel [20, 21] amestecaţi cu bioxid de zirconiu [13] sau de thoriu [22].

În timpul funcţionării, la anod au loc o serie de procese: difuziunea amestecului gazos, absorbţia combustibilului, descărcarea anionilor O^{2-} migraţi prin electrolit, migrarea oxigenului spre zona de reacţie, reacţia dintre oxigenul adsorbit şi combustibil, precum şi desorbţia produşilor de reacţie formaţi. Este evident că, spre deosebire de cazul utilizării drept combustibil a hidrogenului sau a hidrocarburilor, în cazul electrooxidării oxidului de carbon există faze mai lente, în urma cărora pot apare polarizări de activare sau de concentraţie; acestea pot fi reduse simţitor prin adăugarea în amestecul combustibil a 3—5% vapori de apă [12].

Materialele folosite pentru catod, care trebuie să reziste la condiţiile severe de oxidare, sînt: argint [20, 22], bioxid de staniu cu adaos de stibiu [23], oxid de zinc cu adaos de 5% zirconie sau 3% alumină [13].

Electrolitul ceramic (zirconie stabilizată) cel mai des utilizat are compoziţia 0,85 ZrO_2.0,15 CaO; pilele realizate în prezent [15], cu grosimea electrolitului de 0,5 mm şi lucrînd la temperatura de 1 000°C, furnizează densităţi de putere de ordinul a 100 mW/cm². Prin stabilizarea zirconiei cu oxid de ytriu (compoziţia electrolitului 0,9 ZrO_2.0,1.Y_2O_3), datorită creşterii conductibilităţii anionice a masei ceramice, se realizează o creştere a densităţii de putere pînă la 250 mW/cm². Îmbunătăţirile aduse tehnologiei suprarefractarelor zirconice [7] vor permite în viitor o îmbunătăţire a acestor performanţe pînă la 1 000 mW/cm² (prin reducerea grosimii membranelor ceramice pînă la 0,1 mm) şi pînă la 2 000 mW/cm² (prin ridicarea temperaturii de funcţionare la 1 200°C) [7].

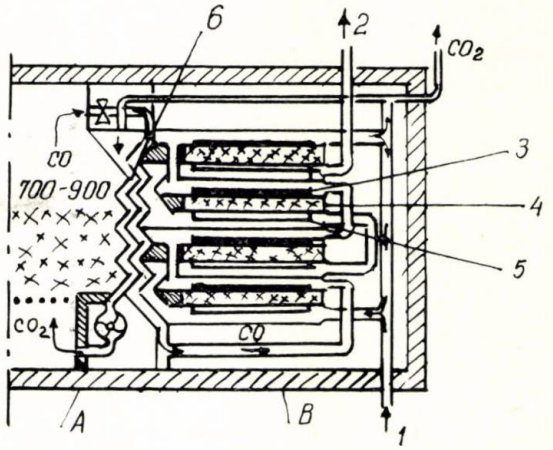


Fig. 2. Schema de principiu a unui sistem de obţinere a energiei electrice prin conversia energiei chimice a cărbunilor:
A — gazeificator; *B* — pilă de combustie de temperatură înaltă; *1* — intrare aer; *2* — ieşire aer consumat; *3* — anod; *4* — electrolit, *5* — catod; *6* — schimbător de căldură.

6. Sisteme de producere a energiei electrice (gazeificator-pilă de combustie)

Aşa cum s-a arătat, conversia directă în energie electrică a energiei chimice eliberate, în reacţia de oxidare a cărbunilor naturali, este un procedeu deosebit de economic deoarece foloseşte un combustibil ieftin şi realizează conversia cu randamente ridicate. Schema de principiu a unui astfel de sistem este prezentată în figura 2.

Sistemul este format dintr-un gazeificator (A) în care are loc conversia cărbunilor la oxid de carbon, prin reacţia cu bioxidul de carbon parţial recirculat de la pilă. Oxidul de carbon rezultat este trimis în compartimentul anodic al pilei B şi în anod are loc electrooxidarea sa cu formare de bioxid de carbon, care este parţial recirculat spre gazeificator.

Reacţia de gazeificare decurge cu viteză convenabilă la temperatura de 700—900°C şi are un caracter endoterm pronunţat. Reacţia de producere a curentului electric în pilă (electrooxidarea combustibilului) este o reacţie puternic exotermă capabilă, în condiţiile unui transfer de căldură judicios, de a furniza întreaga cantitate de căldură necesară preîncălzirii comburantului (aer), menţinerii pilei la temperatura de funcţionare şi conversiei cărbunilor în gazeificator.

În mod evident, obţinerea energiei electrice la un preţ convenabil depinde de realizarea unui sistem care să nu consume combustibil suplimentar în scopul menţinerii gazeificatorului la temperatura de lucru. S-a arătat că acest lucru este posibil în condiţiile în care sistemul este prevăzut de exemplu, cu o pilă de combustie cu electrolit ceramic, care funcţionează în domeniul de temperatură de 1 000—1 200 °C.

7. Îmbunătăţirea randamentului de conversie în sisteme cu schimbătoare de bioxid de carbon

În cele ce urmează se va prezenta un studiu al ridicării randamentului de conversie a energiei chimice a combustibililor solizi (cărbuni fosili) în energie electrică prin utilizarea unor schimbătoare de bioxid de carbon (de exemplu, cu oxid de calciu), efectuat pe o instalaţie experimentală la General Electric Co. Schema de principiu a instalaţiei este prezentată în figura 3.

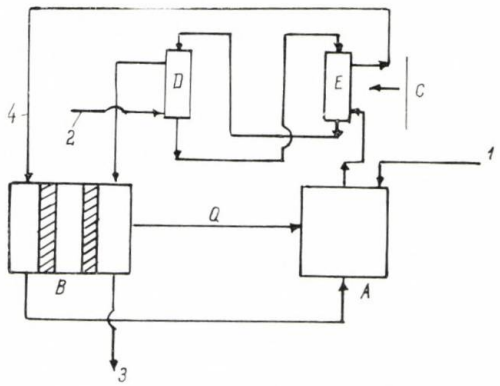


Fig. 3. Schema unei instalații cu schimbător de bioxid de carbon:

A — gazeificator, *B* — pila de combustie, *C* — schimbător de bioxid de carbon; *D* — desorber, *E* — absorber; *1* — alimentare cu cărbune, *2* — alimentare aer, *3* — ieșire aer consumat, *4* — amestec combustibil.

Gazul combustibil (cu conținut de oxid de carbon format prin conversia cărbunelui și bioxid de carbon nereacționat) care părăsește gazeificatorul *A* este trecut printr-un absorber de bioxid de carbon *E*, unde are loc o absorbție parțială a unei cantități de bioxid de carbon necesară obținerii raportului O_2:CO_2 = 1:2 în amestecul comburant. Gazul care părăsește absorberul *E* este trimis în anodul pilei *B*, unde are loc electrooxidarea oxidului de carbon la bioxid de carbon; gazul rezultat este recirculat spre gazeificator. Comburantul (aer) este mai întîi trecut prin desorberul de bioxid de carbon *D*, unde are loc preîncălzirea aerului și amestecarea sa cu o cantitate de bioxid de carbon desorbit, corespunzătoare raportului O_2:CO_2 = 1:2 în comburant.

Unitatea de schimb de bioxid de carbon *C* este deci formată dintr-un absorber *E* și un desorber *D*, între care circulă un acceptor de bioxid de carbon (de exemplu, oxid de calciu).

Reacțiile care au loc în sistem sînt:

— în gazeificator $C + CO_2 \rightarrow 2\,CO$

— în anodul pilei $CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2\,CO_2 + 2\,e^-$

— în catodul pilei $\frac{1}{2}\,O_2 + CO_2 + 2\,e^- \rightarrow CO_3^{2-}$

— în schimbătorul de bioxid de carbon

— în absorber $CO_2 + M \rightarrow M.CO_2$

— în desorber $aer + M.CO_2 \rightarrow M + CO_2 + aer$

Unitatea de schimb de bioxid de carbon trebuie să fie, astfel realizată încît să asigure preîncălzirea comburantului (aer) și o temperatură suficientă pentru desorbție, fără consum de căldură din exterior, ci numai din diferența dintre energia liberă a gazului combustibil la intrarea și ieșirea din absorberul *E*.

Este evident că sistemul poate funcționa și fără schimbător de bioxid de carbon. Bilanțul de materiale pentru cele două cazuri considerate, este prezentat în tabelul 2. Se notează: a = fracția molară de bioxid de carbon în gazele care părăsesc gazeificatorul, b = fracția molară de bioxid de carbon în gazele care părăsesc pila (pentru cazul în care nu există schimbător de bioxid de carbon în sistem), c = fracția molară de bioxid de carbon în gazele care intră în pilă și d = fracția molară de oxigen în exces.

Datorită faptului că oxidul de carbon este un inhibitor al procesului de gazeificare a cărbunilor, în practică se lucrează întotdeauna într-un exces de bioxid de carbon, valoarea lui a fiind de aproximativ 0,40.

Pentru a se elimina pericolul depunerii pirolitice a carbonului în anodul pilei, se lucrează cu valori destul de ridicate ale fracției molare c în amestecul combustibil. De exemplu, la temperatura de 830 °C, c trebuie să fie aproximativ 0,07 (valoarea este determinată de mărimea constantei de echilibru a reacției $2\,CO \rightarrow C + CO_2$).

În cazul sistemului fără schimbător de bioxid de carbon, cele mai bune rezultate se obțin atunci cînd pila realizează o combustie totală a oxidului de carbon, deci $b = 1$. Este evident că în practică aceasta nu se poate realiza și valoarea maximă a lui b este de aproximativ 0,95.

Tabelul 2

BILANȚUL DE MATERIALE ÎNTR-O PILĂ DE COMBUSTIE CARE FUNCȚIONEAZĂ INTEGRATĂ CU UN GAZEIFICATOR DE CĂRBUNE

	Gaz combustibil		Amestec comburant	
	fără schimbător de bioxid de carbon	cu schimbător de bioxid de carbon	fără schimbător de bioxid de carbon	cu schimbător de bioxid de carbon
	A. Gaze intrate în pilă.			
(N_2)	—	—	$4(1 + d)$	$4(1 + d)$
(O_2)	—	—	$(1 + d) - \frac{3(1 - b)}{2(2 - b)}$	$(1 + d)$
(CO_2)	$\frac{a(1 + b)}{(b - a)}$	$\frac{3\ c(1 - a)}{(a - c)}$	$\frac{3}{(2 - b)}$	—
(CO)	$\frac{(1 - a)\,(1 + b)}{(b - a)}$	$\frac{3(1 - a)\,(1 - c)}{(a - c)}$	—	—
	B. Gaze ieșite din pilă.			
(N_2)	—	—	$4(1 + d)$	$4(1 + d)$
(O_2)	—	—	d	d
(CO_2)	$\frac{b(1 + b)\,(2 - a)}{(b - a)\,(2 - b)}$	$\frac{(4a - 3ac - c)}{(a - c)}$	1,00	1,00
(CO)	$\frac{(1 - b)\,(1 + b)\,(2 - a)}{(b - a)\,(2 - b)}$	$\frac{(3 - 5a - c + 3ac)}{(a - c)}$	—	—

Tabelul 3

BILANȚUL ENERGETIC AL PILEI DE COMBUSTIE LA 830°C*

	Cu schimbător de bioxid de carbon $m = 2,0$	Fără schimbător de bioxid de carbon $m = 1,86$
$m\Delta G_T^0$	−374506 *j*/mol, °C	−348289 *j*/mol, °C
$RT\left(\sum_p n_p \ln a_p - \sum_r n_r \ln a_r\right)$	+ 14616 *j*/mol, °C	+ 57385 *j*/mol, °C
Pierderi prin polarizare = 0,2 V	+ 77482 *j*/mol, °C	+ 72059 *j*/mol, °C
Energie electrică produsă	282407 *j*/mol, °C	218845 *j*/mol, °C
Randament de conversie	71,5%	55,4%

* S-a considerat: $a = 0,40$, $b = 0,95$, $c = 0,071$ și $d = 0,35$.

În exemplul prezentat se poate calcula randamentul total al conversiei în energie electrică a energiei chimice a cărbunilor, în sisteme cu sau fără schimbătoare de bioxid de carbon. În acest sens trebuie să se calculeze variația de entalpie liberă a gazelor intrate și ieșite din pilă, cu ajutorul relației:

$$\Delta G = m\Delta G_T^0 + RT(\Sigma_p n_p \ln a_p - \Sigma_r n_r \ln a_r),$$

în care:

ΔG_T^0 este variația entalpiei libere standard pentru combustia oxidului de carbon la temperatura T;

m — numărul de moli de oxid de carbon oxidați în pilă pentru un mol de cărbune gazeificat. Pentru sistemele cu schimbător de bioxid de carbon $m = 2$, iar în sisteme fără schimbător de bioxid de carbon $m < 2$;

n_p — numărul de moli din fiecare produs, raportat la un mol de cărbune gazeificat;

a_p — activitatea respectivă (presiunea parțială);

r — indicele care se referă la reactanți.

Variația de entalpie liberă calculată în acest fel reprezintă energia electrică obținută în cazul în care sînt legate un număr mare de pile și fiecare pilă lucrează reversibil. Din această valoare trebuie să se scadă pierderile datorită rezistenței ohmice și datorită polarizării. În condițiile prezentate [10], pierderile prin polarizare sînt de cel puțin 0,2 V. Bilanțul energetic pentru cele două sisteme (pila lucrează la 830°C) este prezentat în tabelul 3.

Se vede că randamentul sistemului este considerabil îmbunătățit (de la 55,4 la 71,5%) în cazul utilizării unor schimbătoare de bioxid de carbon. În realitate, în sistemele fără bioxid de carbon, pierderile prin polarizare sînt mai mari, din cauza folosirii unor gaze mult mai diluate [24].

Din analiza prezentată rezultă că, pentru aplicarea în practică a unor instalații de pile de combustie ca generatoare de putere, trebuie să se utilizeze în sisteme combustibili solizi, să se prevadă instalațiile cu sisteme eficiente de schimbătoare de bioxid de carbon, să se studieze posibilitatea ridicării temperaturii de funcționare a pilelor de combustie la valori mai mari de 1 000°C, în așa fel încît să poată avea loc transferul de căldură Q de la pilă la gazeificator. Această problemă va fi rezolvată prin realizarea de sisteme industriale prevăzute cu pile de combustie, care folosesc drept electrolit mase ceramice pe bază de zirconie stabilizată cu oxid de ytriu și care funcționează în domeniul de temperatură 1 000 − 1 200°C.

Concluzii

Din studiul prezentat rezultă că o posibilitate de valorificare superioară a rezervelor existente de combustibili solizi, prin ridicarea randamentului de conversie în energie electrică a energiei lor chimice, este realizarea de sisteme energetice prevăzute cu pile de combustie de temperatură înaltă. Randamentele de conversie caracteristice unui astfel de sistem integrat gazeificator-pilă de combustie pot atinge 55%, iar în sistemele prevăzute cu schimbătoare de bioxid de carbon chiar 70%, valori mult superioare celor caracteristice procedeelor actuale termoenergetice.

Bibliografie

1. Mavrodin-Tărăbîc, M., Onaca, I. și Solacolu, I., Rev. Chim. (București), **25**, nr. 3, 1974, p. 189
2. Mavrodin-Tărăbîc, M., Onaca, I. și Solacolu, I., Studii și Cercetări Chimie **21**, nr. 3, 1973, p. 1 309.
3. Mavrodin-Tărăbîc, M., Onaca, I. și Solacolu, I., Energetica, **20**, nr. 7, 1972, p. 332.
4. Radovici, O., Mavrodin-Tărăbîc, Onaca, I. și Solacolu, I., Progr. Științei, **9**, nr. 3, 1973, p. 118.
5. Baur, E. și Tobler, J., Z. Elektrochem., **39**, nr. 2, 1933, p. 169.
6. Onaca, I., Mavrodin-Tărăbîc, M., Solacolu, I. și Găgescu, D., Studii și Cercetări Chimie, **22**, nr. 4, 1974, p **469**.
7. Mavrodin-Tărăbîc, M., Onaca, I., Zaharescu, M. și Solacolu, I., Studii și Cercetări Chimie, **22**, nr. 6, 1974, p. 719.
8. Chambers, H. H. și Tantram, A. D. S., Ind. Eng. Chem., **52**, nr. 3, 1960, p. 295.
9. Gorin, E. și Recht, H. L., Chem. Eng. Progr., **55**, nr. 1, 1959, p. 51.
10. Gorin, E. și Recht, H. L., Chem. Eng. Progr. **56**, nr. 5, 1960, p. 306.
11. Broers, G. H. J. și van Ballegoy, H. J. J., „Comptes rendus des Troisième Journées Internationales des piles à combustible", Presses Académiques Européennes, Bruxelles, 1969, p. 77.
12. Archer, D. H. și Elikan, L., „Hydrocarbon Fuel Cell Technology", ed. B.S. Baker, Academic Press, New York, 1965, p. 51.
13. Moebius, H. H. și Rohland B., Rev. Energ. Primaire, **2**, nr. 1, 1966, p. 27.
14. Archer, D. H., Sverdrup, E. F. și Zahradnik, R. L., Chem. Eng. Progr., **60**, nr. 1, 1964, p. 64.
15. Withe, D. W., Rev. Energ. Primaire, **2**, nr. 1, 1966, p. 10.
16. Broers, G. H. J. și Ketelaar, J. A. A., „Fuel Cells", ed. G. J. Young, Reinhold Publ. Corp., New York, 1960, p. 78.
17. Broers, G. H. Y. și Schenke, M. „Hydrocarbon Fuel Cell Technology", ed. B. S. Baker, Academic Press, New York, 1965, p. 225.
18. Tantram, A. D. S., Tseung A. C. C. și Harris, B. S., „Hydrocarbon Fuel Cell Technology", ed. B. S. Baker, Academic Press, New York, 1965, p. 187.
19. Zaharescu, M. Mavrodin-Tărăbîc, M., Onaca, I. și Solacolu, I., Rev. Chimie (București), **24**, nr. 11, 1973, p. 892
20. Schachner, H. și Tannenberger, H. Rev. Energ. Primaire, **2**, nr. 1, 1966, p. 49.
21. Tannenberger, H. și Siegert, H., Amer. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. Prepr., **11**, 1967, p. 197.
22. Rohland, B. și Moebius, H. H., Naturwiss., **55**, nr. 3, 1968, p. 227.
23. Sverdrup, E. F., Archer, D. H. și Glasser, A. D., Amer. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. Prepr., **11**, 1967, p. 229.
24. Ketelaar, J. A. A., și Broers, G. H. J., Ind. Eng. Chem., **52**, nr. 5, 1960, p. 303.

▲ ▲ ▲

ION GRIGORIU
ION BALASANIAN
ION SOLERIU

Modelarea reactoarelor de prăjire a piritelor în strat fluidizat

D.C. 661.25:66.023.23'001.57:66.096.5

The logical scheme and the calculus programme for solving the "bubble layer model" for pyrite roasting reactors in fluidised layer have been worked out by using the FELIX C-256 computer. The results are presented in tabular and graphic form and allow to design on scientific bases the reactors for pyrite roasting in fluidised layer.

Procesul de prăjire a piritelor se realizează la scară industrială, cu precădere, în reactoare în strat fluidizat.

Acest lucru se datorește marilor avantaje pe care le prezintă modelul de contact strat fluidizat, și anume:

— amestecarea intensivă a fazelor reactante, ceea ce duce la viteze mari ale proceselor de transfer;

— valori mari ale coeficienților de transfer de căldură între diverse puncte ale stratului, care permit realizarea ușoară a regimului izoterm de funcționare și reglarea fără dificultate a temperaturii în strat;

— valori mari ale coeficienților de transfer de căldură între stratul fluidizat și suprafețele de schimb, ceea ce duce la folosirea unor suprafețe mici de schimb de căldură;

— automatizarea procesului;

— construcția simplă a reactoarelor;

— posibilitatea folosirii particulelor solide de dimensiuni mici ș.a.

Dată fiind avantajele pe care le prezintă folosirea stratului fluidizat pentru realizarea la scară industrială a diverselor procese fizice și chimice, în literatura de specialitate au apărut un mare număr de lucrări consacrate modelării proceselor și reactoarelor în strat fluidizat [1, 2, 3, 4, 5, 6]. În primele modele elaborate, consacrate reactoarelor în strat fluidizat [1, 2] se considera compoziția fazei gazoase constantă, iar descrierea matematică a procesului care are loc într-o granulă se face folosind modelul granulei cu miez nereacționat [7]. Ulterior s-a considerat compoziția fazei gazoase variabilă în strat, elaborîndu-se „modelul stratului cu bule" [3, 4] și „modelul ansamblului de bule" [5, 6] pentru descrierea proceselor în strat fluidizat.

În această lucrare se prezintă modul de folosire a „modelului stratului cu bule" pentru modelarea reactoarelor de prăjire a piritelor în strat fluidizat.

Teorie

Folosind „modelul stratului cu bule" [3, 4], bilanțul de masă pentru reactantul O_2, considerînd că acesta se consumă după o reacție de ordinul 1, are forma:

$$-\frac{dC_{O_2}}{d\tau} = -u_b \frac{d(C_{O_2})_b}{dl} = (K_r)_b (C_{O_2})_b = \gamma_b K_r (C_{O_2})_b =$$

$$= \gamma_b K_r (C_{O_2})_b + (K_{bn})_b [(C_{O_2})_b - (C_{O_2})_e] \quad (1)$$

$$(K_{bn})_b [(C_{O_2})_b - (C_{O_2})_n] = \gamma_n K_r (C_{O_2})_n +$$

$$+ (K_{ne})_b [(C_{O_2})_n - (C_{O_2})_e] \quad (2)$$

$$(K_{ne})_b [(C_{O_2})_n - (C_{O_2})_e] = \gamma_e K_r (C_{O_2})_e \quad (3)$$

Prin eliminarea lui $(C_{O_2})_n$ și $(C_{O_2})_e$ din ecuațiile (1), (2) și (3) s-a obținut un grup adimensional de viteză pentru stratul fluidizat:

$$K_f = \frac{H_{sf}(K_r)_b}{u_b} = \quad (4)$$

$$= \frac{H_{sf} K_r}{u_b} \left[\gamma_b + \frac{1}{\frac{K_r}{(K_{bn})_b} + \frac{1}{\gamma_n + 1/[K_r/(K_{ne})_b + 1/\gamma_e]}} \right]$$

Din ecuația (1), prin integrare pentru condițiile limită:

$$(C_{O_2})_b = (C_{O_2}); \text{ la } l = 0$$

se obține concentrația oxigenului în faza de bulă

$$(C_{O_2})_b = (C^0_{O_2}) \, EXP \left[-K_f \frac{l}{H_{sf}} \right] \quad (5)$$

Gradul de transformare a oxigenului din curentul de gaz la ieșire este dat de relația:

$$1 - \eta_{O_2} = \frac{(C_{O_2})^f_b}{(C^0_{O_2})} = e^{-Kf} \quad (6)$$

Prin rezolvarea ecuațiilor (1), (2) și (3) se determină $(C_{O_2})_n$ și $(C_{O_2})_e$, apoi $(\overline{C}_{O_2})_e$, $(\overline{C}_{O_2})_n$ și în final $\overline{C}_{O_2}$, concentrația medie în timp a oxigenului ce vine în contact cu particulele de pirită.

START

CITEȘTE DATELE INITIALE:
- mărimi referitoare la faza gazoasă inițială: ρ_g, μ_g, $C^0_{O_2}$, D_{O_2}, α
- mărimi referitoare la faza solidă: ρ_s, ρ_v, M_{FeS_2}, d_p, $\rho^*_{FeS_2}$, E_{sf}, ε_{mf}, $D^*_{O_2}$
- mărimi referitoare la condițiile de lucru: t, F_0, $\bar{\eta}^{propus}_{FeS_2}$
- mărimi adoptate: U_f, d_b, ΔH_{sfix}, ΔK_r

$$U^1_{mf} = \frac{d_p^2(\rho_s-\rho_g)g}{1650\mu} \qquad U^2_{mf} = \frac{d_p^2(\rho_s-\rho_g)g}{1300\mu}$$
$$U^3_{mf} = \frac{0{,}00125\, d_p^2(\rho_s-\rho_g)g}{\mu}$$
$$\bar{U}_{mf} = \frac{1}{3}\left(U^1_{mf} + U^2_{mf} + U^3_{mf}\right) \quad (m/s)$$

$$U_t = \frac{d_p^2(\rho_s-\rho_g)g}{18\mu} \quad (m/s)$$

$U_f > U_{mf}$ și $U_f < U_t$

$$V_c = \frac{\alpha \nu_{O_2} F_0 \cdot 22{,}4\,(t+273/5)}{\nu_{FeS_2} M_{FeS_2} \cdot 273{,}15\, X^0_{O_2}}\,\bar{X}^0_{FeS_2} \quad (m^3/s)$$

$$A_t = V_c / U_f \quad (m^2)$$

Se stabilește diametrul bulelor [4]

$$\gamma_n = (1-\varepsilon_{mf})\left[\frac{3U_{mf}/\varepsilon_{mf}}{0{,}711\,(g\,d_b)^{1/2} - U_{mf}/\varepsilon_{mf}} + \frac{V_d}{V_b}\right]$$

$$U_{br} = 0{,}711\,(g\cdot d_b)^{1/2}$$

$$U_b = U_f - U_{mf} + U_{br}$$

$$\delta = \frac{U_f - U_{mf}}{U_b}$$

$$\gamma_e = \frac{(1-\varepsilon_{mf})(1-\delta)}{\delta} - \gamma_n$$

$$m_n = \frac{\delta\gamma_e}{(1-\delta)\cdot(1-\varepsilon_{mf})}$$

$$(K_{bn}) = 4{,}5\,\frac{U_{mf}}{d_b} + 5{,}85\,\frac{D^{1/2}_{O_2} g^{1/4}}{d_b^{5/4}}$$

$$(K_{ne})_b = 6{,}78\left(\frac{\varepsilon_{mf} D_{O_2} U_b}{d_b^3}\right)^{1/2}$$

$J = 1$

$H_{sfix} = 0{,}1$

$$\bar{\tau} = \frac{A_t(1-\varepsilon_{sfix})\rho_s H_{sfix}}{F_0} = \frac{W}{F_0}$$

$I = 1$

$K_r = 1$

$$K_f = \frac{1-\varepsilon_{sfix}}{1-\varepsilon_{mf}}\,\frac{H_{sfix} K_r}{U_{br}}\left[\gamma_b + \frac{1}{\frac{K_r}{(K_{bn})_b} + \frac{1}{\gamma_r + \frac{1}{\frac{K_r}{(K_{ne})_b} + \frac{1}{\gamma_e}}}}\right]$$

$$\eta_{O_2} = 1 - \exp(K_f)$$

$$\phi = \frac{1}{1+\gamma_e\,\frac{K_r}{(K_{ne})_b}}\left[\frac{1}{\gamma_e + \frac{1}{\frac{K_r}{(K_{ne})_b} + \frac{1}{\gamma_e}}}\right]$$

$$\frac{\bar{C}_{O_2}}{C^0_{O_2}} = \frac{1 + \frac{m_n\gamma_e K_r}{(K_{ne})_b}}{\frac{1-\varepsilon_{sfix}}{1-\varepsilon_{mf}}\,\frac{H_{sfix}\cdot K_r}{U_{br}}}\,\phi\,\eta_{O_2}$$

$$\bar{K} = \frac{1}{\frac{d_p}{12 D^3_{O_2}} + \frac{1}{K_r}}$$

$$\tau_0 = \frac{\rho^*_{FeS_2}\, d_p}{2\bar{K} C^0_{O_2}\left(\frac{\bar{C}_{O_2}}{C^0_{O_2}}\right)\frac{V_{FeS_2}}{V_{O_2}}}$$

$$1 - \bar{\eta}_{FeS_2} = \frac{1}{5}\,\frac{\tau_0}{\bar{\tau}} - \frac{19}{420}\left(\frac{\tau_0}{\bar{\tau}}\right)^2 + \frac{41}{4620}\left(\frac{\tau_0}{\bar{\tau}}\right)^3$$

$$A = A_t \cdot U_f\, C^0_{O_2}\,\eta_{O_2} \quad ; \quad B = \frac{\nu_{O_2}}{\nu_{FeS_2}}\,\frac{F_0\,\bar{X}^0_{FeS_2}}{M_{FeS_2}}\,\bar{\eta}_{FeS_2}$$

A : B ($>$ / $=$ / $<$)

$I = I + 1$

$K_r = K_r + \Delta K_r(I) - \Delta K_r(I-1)$

$K_r = K_r + \Delta K_r(I)$

$\bar{\eta}_{FeS_2}^{calc}$: $\bar{\eta}_{FeS_2}^{propus}$ ($<$ / $=$ / $>$)

$H_{sfix} = H_{sfix} + \Delta H_{sfix}(J)$

$J = J + 1$

$H_{sfix} = H_{sfix} + \Delta H_{sfix}(J) - \Delta H_{sfix}(J-1)$

$$H_{sf} = \frac{K_f \cdot U_b}{K_r}\left[\frac{1}{\gamma_b + \frac{1}{\frac{K_r}{(K_{bn})_b} + \frac{1}{\gamma_n + \frac{1}{\frac{K_r}{(K_{ne})_b} + \frac{1}{\gamma_e}}}}}\right]$$

SCRIE REZULTATELE
V_B, A_t, γ_n, U_{br}, U_b, δ, γ_e, m_n, $(K_{br})_b$, $(K_{ne})_b$, H_{sfix}, $\bar{C}_{O_2}$, K_r, K_f, α, η_{O_2}, ϕ, $\bar{C}_{O_2}/C^0_{O_2}$, $\bar{K}$, $\bar{\tau}$, $\bar{\eta}_{FeS_2}$, H_{sf}

STOP

Fig. 1. Schema logică de calcul pe calculatorul FELIX C—256

Bilanțul de materiale pentru curenții de solid și de gaz, cînd $u_b = u_o$, are forma:

$$\frac{\nu_{O_2}}{\nu_{FeS_2}} \frac{F_0}{M_{FeS_2}} \overline{\eta}_{FeS_2} = A_t u_0 (C^0_{O_2}) \eta_{O_2} \qquad (7)$$

Schema logică de calcul pe calculatorul FELIX C-256 pentru reactorul de prăjire a piritelor în strat fluidizat folosind „modelul stratului cu bule" are forma din figura 1.

Rezultate

Rezolvarea modelului matematic s-a făcut la calculatorul FELIX C-256, pentru următoarele condiții:

— aria transversală a reactorului de prăjire este $S = 23{,}44$ m², ceea ce corespunde la un diametru al reactorului $D = 5{,}36$ m;

— debitul de alimentare cu pirită a fost Fo = 2,0; 2,5; 3,0; 3,125; 3,5 și 4,0 kg/s;

— timpul maxim de consum a granulelor de pirită (τ^0), coeficientul de difuziune al oxigenului ($D^*_{O_2}$) prin crusta de oxizi, precum și mecanismul de desfășurare a procesului au fost stabilite de autori în lucrări anterioare [8, 9, 10, 11];

— calculele s-au efectuat pentru temperatura în strat egală cu 800 °C, diametrul particulelor de pirită, $dp = 0{,}131$ mm și modelul macrocinetic de desfășurare a procesului — transferul O_2 prin crusta de oxizi;

— în aceste condiții s-au calculat gradul de transformare a FeS_2 din pirită și înălțimea stratului fluidizat, funcție de cantitatea de solide din strat, respectiv înălțimea stratului fix corespunzător. Valorile înălțimii stratului fix corespunzătoare, pentru care s-au făcut calculele sînt: $H_{sfix} = 0{,}8$; 0,9; 1,0; 1,1; 1,2; 1,3; 1,4; 1,5; 1,6; 1,7; 1,8; 1,9: 2,0 m;

— în cadrul schemei logice, pentru aproximarea valorilor constantei vitezei de reacție și înălțimii stratului fix s-au folosit creșterile din tabelul 1;

Tabelul 1

CREȘTERILE PENTRU APROXIMAREA CONSTANTEI VITEZEI DE REACȚIE ȘI ÎNĂLȚIMII STRATULUI FIX.

J	ΔH_{sfix}	I	ΔK_r
1	1,00	1	1000,000
2	0,10	2	100,000
3	0,01	3	10,000
		4	1,000
		5	0,100
		6	0,010
		7	0,001

— rezultatele calculelor sînt prezentate sub formă de tabele și diagrame, în care se prezintă variația gradului de transformare funcție de debitul de alimentare cu pirită, înălțimea stratului fix, înălțimea stratului fluidizat și coeficientul excesului de aer;

Tabelul 2

VARIAȚIA GRADULUI DE TRANSFORMARE A FeS_2 PENTRU DIVERSE VALORI ALE ÎNĂLȚIMII STRATULUI FIX ȘI ALE COEFICIENTULUI EXCESULUI DE AER

H_{sfix} \ α	0,80	0,85	0,90	0,95	1,00	1,05	1,10	1,15
0,8	0,64	0,68	0,72	0,76	0,80	0,84	0,88	0,92
0,9	0,67	0,71	0,75	0,79	0,84	0,88	0,92	0,96
1,0	0,69	0,73	0,78	0,82	0,86	0,91	0,95	0,981
1,1	0,71	0,75	0,80	0,84	0,89	0,93	0,98	0,997
1,2	0,73	0,77	0,82	0,86	0,91	0,95	0,994	0,998
1,3	0,74	0,78	0,83	0,88	0,92	0,97	0,998	0,999
1,4	0,75	0,80	0,84	0,89	0,94	0,98	0,998	0,999
1,5	0,76	0,81	0,85	0,90	0,95	0,99	0,999	0,999
1,6	0,76	0,82	0,86	0,91	0,96	0,99	0,999	0,999
1,7	0,77	0,82	0,86	0,92	0,96	0,99	0,999	0,999
1,8	0,77	0,83	0,87	0,92	0,97	0,99	0,999	0,999
1,9	0,78	0,83	0,88	0,93	0,98	0,99	0,999	0,999
2,0	0,78	0,83	0,88	0,93	0,98	0,99	0,999	0,999

Tabelul 3

VARIAȚIA ÎNĂLȚIMII STRATULUI FLUIDIZAT PENTRU DIFERITE VALORI ALE COEFICIENTULUI EXCESULUI DE AER

F_o = 3,0 Kg/s

H_{sfix}	α = 0,80		α = 0,85		α = 0,90		α = 0,95		α = 1,00		α = 1,05		α = ,1,10		α = 1,15	
	η_{FeS_2}	H_{sf}	η_{FeS_2}	H_{sj}	η_{FeS_2}	H_{sF}	η_{FeS_2}	H_{sf}	η_{FeS_2}	H_{sf}	η_{FeS_2}	H_{sf}	η_{FeS_2}	H_{sf}	η_{FeS_2}	H_{sf}
0,8	0,64	1,86	0,68	1,91	0,72	1,97	0,76	2,03	0,80	2,08	0,84	2,14	0,88	2,20	0,92	2,26
0,9	0,67	2,08	0,71	2,15	0,75	2,21	0,79	2,28	0,84	2,35	0,88	2,41	0,93	2,48	0,96	2,54
1,0	0,69	2,31	0,73	2,39	0,78	2,46	0,82	2,53	0,86	2,61	0,91	2,68	0,95	2,75	0,99	2,83
1,1	0,71	2,55	0,75	2,63	0,80	2,71	0,84	2,79	0,89	2,87	0,93	2,95	0,98	3,03	0,99	3,11
1,2	0,73	2,78	0,77	2,87	0,82	2,95	0,86	3,04	0,91	3,13	0,95	3,22	0,99	3,31	0,99	3,39
1,3	0,74	3,01	0,78	3,10	0,83	3,20	0,88	3,30	0,92	3,39	0,97	3,49	0,99	3,58	0,99	3,68
1,4	0,75	3,24	0,80	3,34	0,84	3,45	0,89	3,35	0,94	3,65	0,98	3,75	0,99	3,86	0,99	3,96
1,5	0,76	3,47	0,81	3,58	0,85	3,69	0,90	3,80	0,95	3,91	0,99	4,02	0,99	4,13	0,99	4,24
1,6	0,77	3,70	0,82	3,82	0,86	3,94	0,91	4,06	0,96	4,17	0,99	4,29	0,99	4,41	0,99	4,53
1,7	0,77	3,94	0,82	4,06	0,86	4,19	0,92	4,21	0,96	4,44	0,99	4,56	0,99	4,68	0,99	4,81
1,8	0,78	4,17	0,83	4,30	0,87	4,43	0,92	4,56	0,97	4,70	0,99	4,83	0,99	4,96	0,99	5,09
1,9	0,78	4,40	0,83	4,54	0,88	4,68	0,93	4,82	0,98	4,96	0,99	5,10	0,99	5,24	0,99	5,38
2,0	0,78	4,63	0,83	4,78	0,88	4,93	0,93	5,07	0,98	5,82	0,99	5,37	0,99	5,51	0,99	5,66

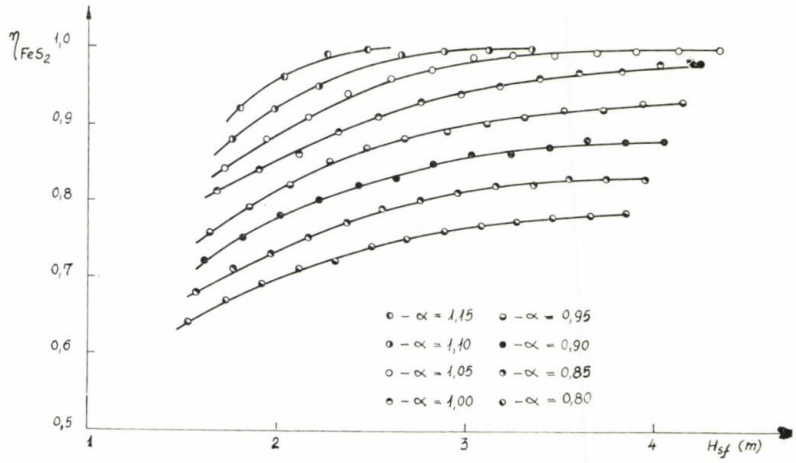


Fig. 2. Variația η_{FeS_2} funcție de înălțimea stratului fluidizat pentru diferite valori ale coeficientului excesului de aer, F_o = 2,0 kg/s.

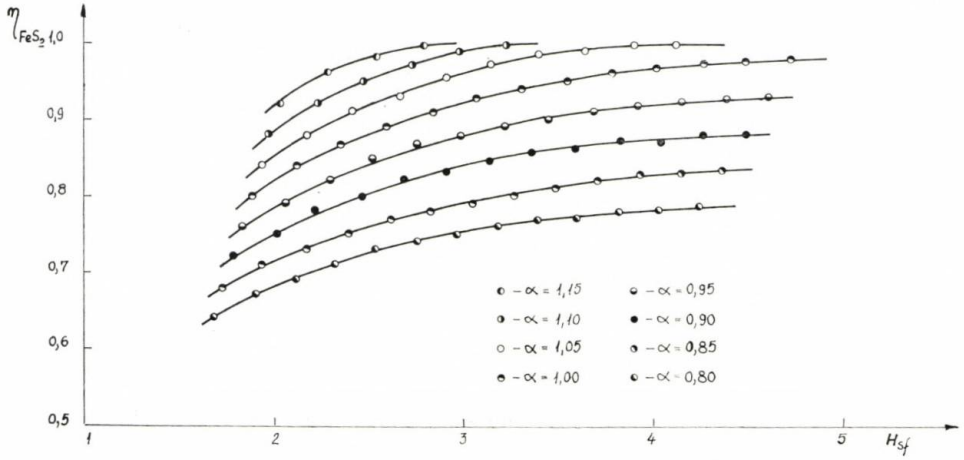


Fig. 3. Variația η_{FeS_2} funcție de înălțimea stratului fluidizat pentru diferite valori ale coeficientului excesului de aer, F_o = 2,5 kg/s.

Tabelul 4

VARIAȚIA ÎNĂLȚIMII STRATULUI FLUIDIZAT PENTRU DIFERITE VALORI ALE DEBITULUI MASIC DE ALIMENTARE CU PIRITĂ PENTRU $\alpha = 1{,}00$

H_{sfix}	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0
η_{FeS_2} / F_0	0,80	0,84	0,86	0,89	0,91	0,92	0,94	0,95	0,96	0,96	0,97	0,98	0,98
2,0	1,69	1,91	2,12	2,33	2,54	2,76	2,97	3,18	3,39	3,60	3,82	4,03	4,24
2,5	1,89	2,13	2,36	2,60	2,84	3,07	3,31	3,55	3,78	4,02	4,26	4,49	4,73
3,0	2,08	2,35	2,61	2,87	3,13	3,39	3,65	3,91	4,17	4,44	4,70	4,93	5,22
3,125	2,13	2,40	2,67	2,94	3,20	3,47	3,74	4,00	4,27	4,54	4,81	5,07	5,34
3,5	2,28	2,57	2,85	3,14	3,42	3,71	3,99	4,28	4,57	4,85	5,14	5,42	5,71

Tabelul 5

VARIAȚIA ÎNĂLȚIMII STRATULUI FLUIDIZAT PENTRU DIFERITE VALORI ALE DEBITULUI MASIC DE ALIMENTARE CU PIRITĂ PENTRU $\alpha = 1{,}15$

H_{sfix}	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0
η_{FeS_2} / F_0	0,92	0,96	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
2,0	1,81	2,04	2,27	2,49	2,72	2,95	3,17	3,40	3,63	3,85	4,08	4,31	4,53
2,5	2,01	2,29	2,59	2,80	3,06	3,31	3,57	3,82	4,08	4,33	4,59	4,84	5,10
3,0	2,26	2,54	2,83	3,11	3,39	3,68	3,96	4,24	4,53	4,81	5,09	5,38	5,66
3,125	2,32	2,61	2,90	3,19	3,48	3,77	4,06	4,35	4,64	4,93	5,22	5,51	5,80

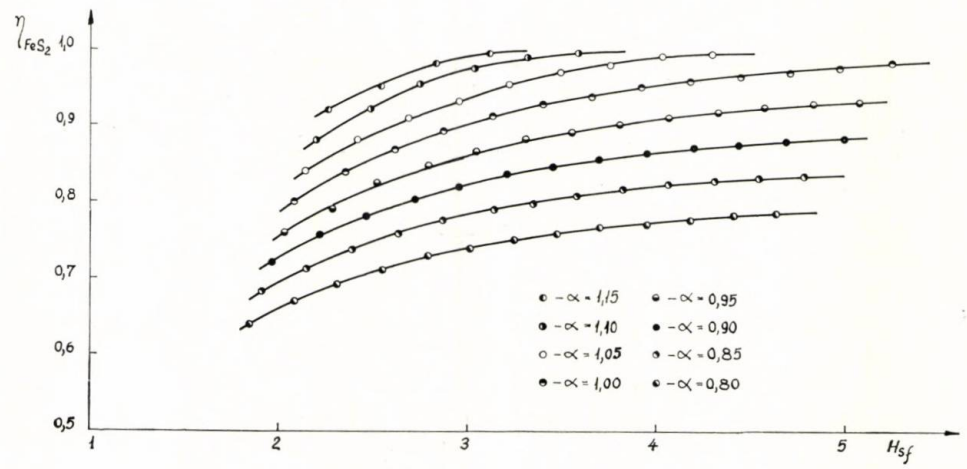


Fig. 4. Variația η_{FeS_2} funcție de înălțimea stratului fluidizat pentru diferite valori ale coeficientului excesului de aer, $F_0 = 3{,}0$ kg/s.

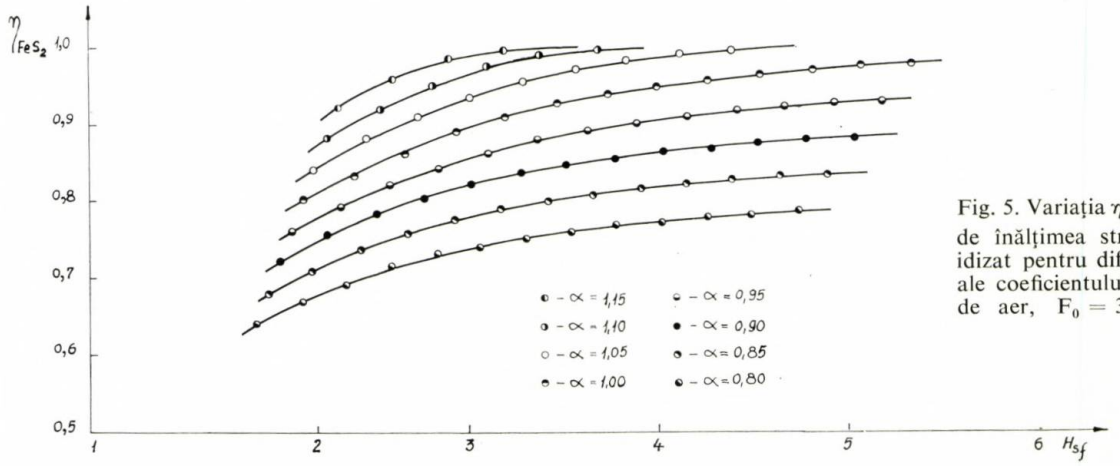


Fig. 5. Variația η_{FeS_2} funcție de înălțimea stratului fluidizat pentru diferite valori ale coeficientului excesului de aer, $F_0 = 3,125$ kg/s.

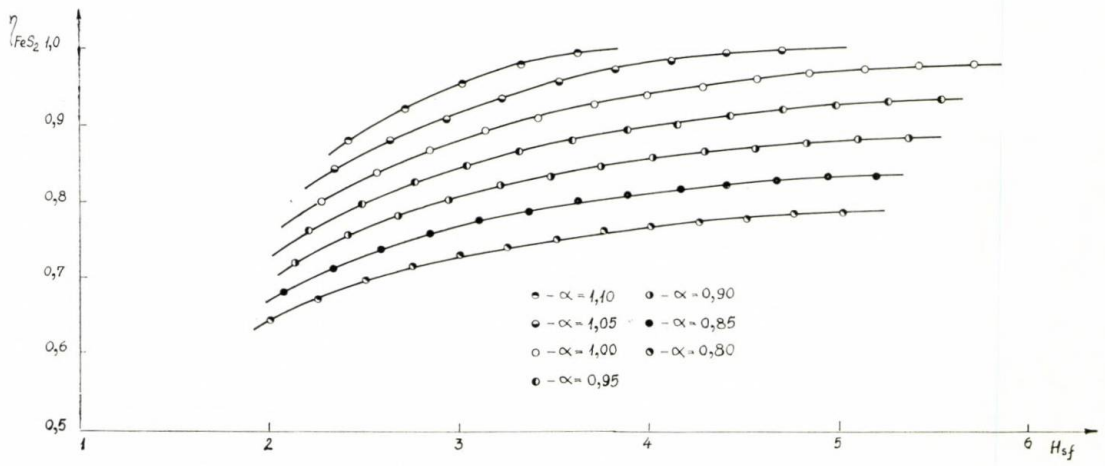


Fig. 6. Variația η_{FeS_2} funcție de înălțimea stratului fluidizat pentru diferite valori ale coeficientului excesului de aer, $F_0 = 3,5$ kg/s.

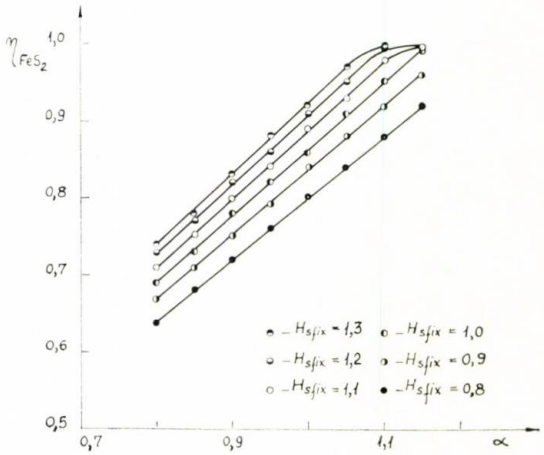


Fig. 7. Variația η_{FeS_2} funcție de coeficientul excesului de aer pentru diferite înălțimi ale stratului fix.

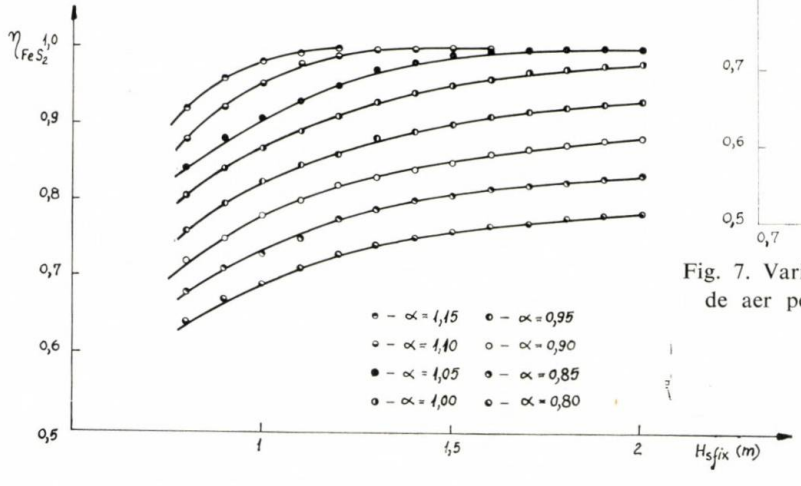


Fig.8. Variația η_{FeS_2} funcție de înălțimea stratului fix pentru diferite valori ale coeficientului excesului de aer.

Concluzii

1. S-a stabilit schema logică de calcul a reactorului de prăjire a piritelor în strat fluidizat, folosind „modelul stratului cu bule".

2. S-a elaborat programul de calcul pentru rezolvarea modelului matematic pe calculatorul FELIX C-256.

3. Rezultatele calculului prezentate sub formă de tabele şi diagrame duc la următoarele concluzii:

— gradul de transformare creşte cu creşterea cantităţii de pirită din strat şi cu creşterea coeficientului excesului de aer;

— pentru valori subunitare şi foarte apropiate de unitate ale coeficientului α se obţin grade de transformare relativ mici (η = 0,78—0,90) ale fazei solide, chiar şi pentru valori mari ale cantităţii de pirită din strat;

— pentru valori ale lui α mai mari ca unitatea (α = 1,05; 1,1 şi 1,5) gradul de transformare a fazei solide ajunge la valori foarte ridicate (0,99—0,999), chiar la valori relativ mici ale cantităţii de pirită din strat (H_{sfix} = 1,2—1,5 m).

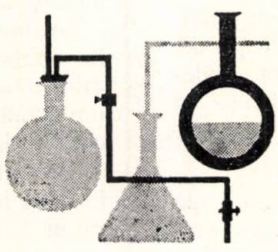
4. Metodica de rezolvare a „modelului matematic al stratului cu bule" pentru reactorul de prăjire a piritelor în strat fluidizat prezentată, permite proiectarea pe baze ştiinţifice a reactoarelor în strat fluidizat, analiza şi optimizarea procesului.

Notaţii

A_t — aria transversală a reactorului m².
$C^0_{O_2}$ — concentraţia oxigenului la intrarea în reactor, kmol/m³.
$\overline{C}_{O_2}$ — concentraţia medie a oxigenului în reactor, kmol/m³.
$(C_{O_2})_b$, $(C_{O_2})_e$ — concentraţiile oxigenului în bule, emulsie şi nori, kmol/m³.
$(C_{O_2})_n$,
$(\overline{C}_{O_2})_n$, $(\overline{C}_{O_2})_e$ — concentraţiile medii ale oxigenului în nori şi emulsie, kmol/m³.
$(C_{O_2})^f_b$ — concentraţie finală a oxigenului în bule, kmol/m³.
D_{O_2} — coeficient de difuzie moleculară a oxigenului, m²/s.
$D^*_{O_2}$ — coeficient de difuzie a oxigenului prin crusta de oxizi, m²/s.
d_p — diametrul echivalent al particulelor de pirită, m
d_b — diametrul bulelor, m
K_r — constanta vitezei de reacţie, s^{-1}.
$(K_r)_b$ — constanta totală a vitezei, incluzînd toate mecanismele, s^{-1}.
$\overline{K}$ — constanta medie a vitezei procesului, m/s.
K_f — grup adimensional de viteză pentru strat fluidizat.
l — lungime, m.
H_{sf},H_{sfix} — înălţimile stratului fluidizat şi stratului fix, m.
g — acceleraţia gravitaţiei, m/s².
Fo — debitul de alimentare cu pirită, kg/s.
r, R — raza granulelor de pirită la un moment dat şi iniţială, m.
u_b — viteza de ridicare a bulelor prin strat, m/s.
$(K_{bn})_b$, $(K_{ne})_b$ — coeficienţii de schimb de gaz între bule şi nori şi nori şi emulsie, s^{-1}.
u_{br} — viteza relativă de ridicare a bulelor faţă de faza emulsie, m/s.
u_{mf} — viteza minimă de fluidizare, m/s.
$\overline{u}_{mf}$ — viteza minimă de fluidizare, medie, m/s.
u_f — viteza de fluidizare, m/s.
u_t — viteza terminală, m/s.
uo — viteza agentului de fluidizare la intrarea în reactor, m/s.
m_n — masa solidelor din nori şi dîre raportată la masa totală a solidelor din strat.
M_{FeS_2} — masa molară a FeS_2, kg/kmol.
V_b — volumul bulelor, m³.
V_d — volumul dîrelor, m³.
V_τ — debitul de agent de fluidizare, m³/s.
t temperatura, °C.
$x^0_{O_2}$ — fracţia de volum a oxigenului în aer la intrarea în reactor.
$\overline{x}^0_{FeS_2}$ — fracţia masică a FeS_2 în pirită, la intrarea în reactor.
W — cantitatea de solid din strat, kg.
α — coeficientul excesului de aer.
γ_b, γ_n, γ_e — concentraţiile solidului în bule, nori şi emulsie, m³/m³.
δ — fracţia de bule din strat.
ν_{O_2}; ν_{FeS_2} — coeficienţii stoichiometrici ai O_2 şi FeS_2.
ε_{sfix} — porozitatea stratului fix.
ε_{sf} — porozitatea stratului fluidizat.
ε_{mf} — porozitatea stratului la începutul fluidizării.
$\overline{\eta}_{FeS_2}$ — gradul mediu de transformare a FeS_2
η_{O_2} — gradul de transformare a O_2.
μ_g — viscozitatea gazului, N.S/m².
ρ_s — densitatea piritei, kg/m³.
ρ^*_s — densitatea molară a piritei, kmol/m³.
ρ_v — densitatea în vrac a piritei, kg/m³.
ρ_g — densitatea gazului, kg/m³.
τ — timpul, s.
τ° — timpul maxim de consum al granulei de pirită, s.
$\overline{\tau}$ — timpul mediu de staţionare a particulelor de pirită, s.

Bibliografie

1. Yagi, S. şi Kunii, D., Chem. Eng. Sci., 16, nr. 3—4, 1961, p. 364, 370, 372.
2. Levenspiel, O., Tehnica reacţiilor în ingineria chimică, Editura tehnică, Bucureşti, 1967.
3. Kunii, D. şi Levenspiel, O., Ind. Eng. Chem. Fund., 7, nr. 3, 1968, p. 446.
4. Kunii, D. şi Levenspiel, O., Fluidization Engineering, John Wiley and Sons, Inc., New-York-London-Sydney-Toronto, 1968.
5. Kato, K. şi Wen, C. Y., Chem. Eng. Sci., 24, 1969, p. 1 351.
6. Yoshida, K. şi Wen, C. Y., Chem. Eng. Sci., 25, 1970, p. 1 395.
7. Yagi, S. şi Kunii, D., „Fifth International Symposium on Combustion Reinhold, New York, 1955, p. 231.
8. Grigoriu, I. şi Calistru, C., Metalurgia, 26, nr. 8, 1974, p. 532.
9. Grigoriu, I., Balasanian, I. şi Matei, Fl., Rev. chim., 25, nr. 10, 1974, p. 797.
10. Grigoriu, I. şi Calistru, C., Rev. chim., 26, nr. 2, 1975, p. 116.
11. Grigoriu, I., Calistru, C. şi Balasanian, I., Rev. chimie, 26, nr. 4, 1975, p. 294.



OCTAVIAN SMIGELSCHI

Calculul aparatelor de tip coloană cu amestecare axială a unei faze

D.C. 66.048.37.001.24

The mathematical model of a mass transfer column in which one of the phases is axially mixed is presented and numerical and analytical solutions are derived. The influence of the axial mixing process on the column performance as well as the opportunity of the dispersion models are discussed.

Scrierea ecuațiilor de bilanț de masă pentru coloanele de absorbție, rectificare sau extracție pleacă în mod uzual de la un model de deplasare totală (curgere tip piston) pentru fazele în contact. În cadrul acestui model se consideră semnificativă o singură componentă a vitezei de curgere a fazelor, cea axială (în sensul curgerii globale) și se admite în același timp constanța tuturor parametrilor pe secțiuni normale la direcția globală de curgere. Pe aceste baze se obțin modele matematice simple, unidimensionale, a căror integrare, numerică sau analitică, este binecunoscută. Deși, reprezentarea procesului hidrodinamic pe care sînt construite aceste modele este extrem de schematică, procesul global de transfer de masă este de cele mai multe ori descris în mod corespunzător, ca urmare unor efecte de compensare a fenomenelor secundare neglijate în model. Cu toate acestea, se pot evidenția condiții în care fenomene secundare pot determina perturbări importante ale profilelor de concentrație, reducînd sau chiar anulînd valabilitatea modelelor clasice de deplasare totală. O astfel de situație este cea în care în una sau în ambele faze în contact se constată un transport axial de substanță, în afara celui descris de termenul convectiv corespunzător vitezei globale de deplasare. De regulă, acest transport parazit de substanță duce la nivelarea concentrațiilor în lungul coloanei fiindu-i atribuit termenul generic de proces de amestecare axială. Amestecarea radială, ce întovărășește întotdeauna amestecarea axială, ducînd însă la egalizarea concentrațiilor pe secțiuni normale direcției de curgere contribuie, spre deosebire de amestecarea axială, la valabilitatea modelelor de deplasare totală.

Pentru a lua în considerare efectele amestecării axiale, și în același timp pentru a nu ieși din cadrul convenabil al modelelor unidimensionale, se completează modelele de deplasare totală cu un termen care descrie transportul axial de substanță prin amestecare, obținîndu-se așa numitele modele de dispersie.

În lucrarea de față se discută soluționarea modelelor matematice de dispersie pentru coloane în care circulația fazelor are loc pe aceeași direcție.

Amestecarea axială

Prin amestecare axială se înțelege procesul de egalizare a concentrațiilor pe direcția curgerii globale a fluidelor, drept urmare a unor procese hidrodinamice generate de deplasarea fazelor pe această direcție. Se exclud ca atare din discuția de față efectele de amestecare realizate prin recirculări sau curgeri preferențiale, efecte care nu pot fi descrise în mod satisfăcător de modele uni-dimensionale.

Amestecarea axială este determinată de fluctuații ale vitezei axiale și de micro-circulații înglobate în procesul general de curgere. Principalele situații în care apare amestecarea axială sînt deci: curgerea prin conducte (fluctuații și/sau variații radiale ale vitezei axiale), curgerea peste serii de obstacole fixe (fluctuații ale vitezei și micro-circulații la trecerea peste obstacole), deplasarea unor ansambluri de bule sau picături (fluctuații ale vitezei fazei continue și micro-circulații declanșate de deplasarea bulelor sau picăturilor).

În majoritatea cazurilor de interes practic privind operațiile de transfer de substanță procesul global de amestecare axială poate fi considerat rezultat al repetării de un mare număr de ori a unui proces elementar (perturbațiile generate de trecerea peste un corp de umplutură sau de deplasarea periodică a unei bule sau picături). Este, deci, de așteptat ca procesul global să poată fi descris de o lege similară altor procese de natură statistică. Prin analogie cu procesul de difuziune moleculară, numărul n_a de moli transportați prin amestecare axială prin unitatea de suprafață și în unitatea de timp este dat de expresia:

$$n_a = - D_a \frac{\partial c}{\partial z}, \qquad (1)$$

în care:

$\frac{\partial c}{\partial z}$ este gradientul axial de concentrație;

D_a — coeficientul de amestecare (dispersie) axială, analog al coeficientului de difuziune moleculară.

Un mare număr de lucrări experimentale, realizate în ultimii ani, au dovedit aplicabilitatea modelului difuzional (1) în cazurile enumerate obținînd și un important volum de date experimentale privind coeficienții de amestecare D_a.

Datorită complexității proceselor hidrodinamice, însă nu în toate cazurile rezultatele experimentale au putut fi corelate în mod satisfăcător.

În continuare se prezintă unele indicații privind calculul sau estimarea coeficienților de amestecare.

a. *Coloane de absorbție și rectificare cu umplutură.*

Ambele faze sînt amestecate axial dar importanța termenilor de dispersie este redusă. Pentru amestecarea fazei gazoase se pot utiliza corelațiile lui Bischoff și Levenspiel [1].

Amestecarea fazei lichide în curgere peste umplutură a fost puțin studiată; pentru estimarea coeficientului de amestecare se poate utiliza indicația teoretică privind constanța numărului Péclet:

$$Pe = \frac{ud_u}{D_a} = 2, \tag{2}$$

în care:

u este viteza liniară de curgere a lichidului pe umplutură;

d_u — dimensiunea axială a umpluturii.

b. Coloane de barbotare

Dispersia axială este neglijabilă, în special, în cazul regimului laminar de barbotare [2], în schimb amestecarea axială a fazei lichide este deosebit de puternică. Pentru calculul coeficienților de amestecare se pot utiliza următoarele relații:

În regim laminar (bule mici uniform dispersate în faza lichidă, fără micro-circulații) [3]:

$$Pe = \frac{v_G d_B}{D_a} = k_1 \tag{3}$$

în care:

v_G este viteza fictivă (raportată la coloana goală) a fazei gazoase;

d_B — diametrul bulelor;

k_1 — constantă, se poate utiliza valoarea estimativă $k_1 = 0{,}2$.

În regimul turbulent de barbotare rolul micro-circulațiilor în amestecare devine esențial și coeficientul de amestecare depinde de scara celulelor formate (proporțională cu diametrul coloanei). Se poate utiliza relația stabilită de Deckwer, Burckhart și Zoll [4].

$$D_a = 2{,}7\ d_c^{1,4}\ v_G^{0,3} \tag{4}$$

în care:

d_c este diametrul coloanei, cm;

v_G — viteza fictivă a gazului, cm/s;

D_a — coeficientul de amestecare, cm²/s.

În cazul în care viteza de curgere a lichidului este mică, influența acesteia asupra amestecării este neglijabilă; în cazul în care viteza v_L a lichidului devine comparabilă cu viteza ascensională v_B a bulelor coeficientul de amestecare este influențat pozitiv, fiind indicată corectarea ecuației (4) cu un factor [5]:

$$f = \left(\frac{v_L + v_B}{v_B}\right)^{1,26} \tag{5}$$

c. Coloane de extracție fără umplutură.

Pentru amestecarea fazei disperse, Wijffels și Rietema [6] propun corelația empirică

$$\mathrm{Pe} = \frac{v_c d_B}{\varepsilon\ D_a} = 16{,}6(1 - \varepsilon) - 2{,}5 \tag{6}$$

în care:

ε este fracția volumetrică a fazei disperse;

v_c — viteza fictivă a fazei continue;

d_B — diametrul mediu al picăturilor.

Pentru faza continuă, aceiași autori propun o valoare practic constantă a numărului Péclet.

$$\mathrm{Pe} = \frac{v_c}{1 - \varepsilon} \cdot \frac{d_B}{D_a} \cong 1 \tag{7}$$

d. Coloane de extracție cu umplutură

Amestecarea axială a fazei disperse este neglijabilă [7], iar cea a fazei continue este determinată esențialmente de curgerea peste stratul fix de umplutură. Pentru calculul coeficienților de amestecare se pot utiliza corelațiile din lucrarea [1] majorînd valorile obținute pentru D_a cu 20% pentru a ține seama de efectul fazei disperse. Pentru estimarea valorii coeficienților de amestecare se poate utiliza relația

$$\mathrm{Pe} = \frac{v_c}{1 - \varepsilon} \frac{d_u}{D_a} = 1{,}2\ k_2, \tag{8}$$

în care constanta K_2 are următoarele valori:

$$\text{pentru } \mathrm{Re} = \frac{v_c}{1 - \varepsilon} \frac{d_u}{\nu} < 100; \qquad k_2 = 0{,}5$$

$$\text{pentru Re} > 1000; \qquad k_2 = 2$$

Modelul matematic

Notînd cu V debitele volumetrice, cu c concentrațiile molare și utilizînd indicele 1 pentru faza amestecată axial, bilanțurile de materiale ale celor două faze sînt:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left[V_1 c_1 - (1 - \varepsilon)\, S\, D_a \frac{\mathrm{d}c_1}{\mathrm{d}z}\right] = -K_1 \sigma S(c_1^* - c_1) \tag{9}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}(V_2 c_2) = \pm K_1 \sigma S(c_1^* - c_1) \tag{10}$$

în care:

ε este fracția volumetrică a fazei 2;

S — secțiunea coloanei;

σ — suprafața specifică de contact între faze;

K_1 — coeficientul total de transfer de masă raportat la faza 1;

c_1^* — concentrația de echilibru în raport cu faza 2. Semnul + din ecuația (10) corespunde circulației în echicurent iar semnul — celei în contracurent.

Condițiile limită ale ecuației (10) sînt evidente,

$$z = 0; \quad c_2^{(0)} = c_{2,0} \tag{11a}$$

$$z = L; \quad c_2^{(L)} = c_{2,1} \tag{11b}$$

iar condițiile la limită ale fazei amestecate axial se obțin din bilanțuri de materiale efectuate pe suprafețe situate la cele două extremități ale coloanei,

$$z = 0; \quad \frac{\mathrm{d}c_1^{(0)}}{\mathrm{d}z} = 0 \tag{12a}$$

$$z = L; \quad V_1 c_{1,1} = V_1 c_1^{(L)} + S(1 - \varepsilon)\, D_a \frac{\mathrm{d}c_1^{(L)}}{\mathrm{d}z} \tag{12b}$$

În scrierea condițiilor (12) s-a ținut cont de faptul că faza 1 care părăsește coloana are în mod obligatoriu concentrația corespunzătoare poziției respective din coloană ($c_{1,0} = c_1^{(0)}$) în timp ce la cealaltă extremitate a coloanei, datorită procesului de amestecare axială concentrația din coloană este diferită de cea din debitul de alimentare, $c_{1,1} \neq c_1^{(L)}$.

În cazul în care termenii $c\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}z}$ sînt neglijabili

față de termenii $V\frac{dc}{dz}$, iar coeficientul de amestecare D_a nu depinde de coordonata z, ecuațiile (9) și (10) pot fi aduse la forma adimensională

$$\frac{d^2c_1}{dX^2} + Bo\,\frac{dc_1}{dX} + \mathrm{BoSt}\;(c_1^* - c_1) = 0 \qquad (13)$$

$$\frac{dc_2}{dX} \pm R\mathrm{St}\;(c_1^* - c_1) = 0 \qquad (14)$$

în care:

$$X = \frac{z}{L} \qquad (15) \qquad R = \frac{V_1}{V_2} \qquad (16)$$

$$\mathrm{Bo} = \frac{V_1 L}{(1-\varepsilon)SD_a} = \frac{u_1 L}{D_a}\ ^{*)} \qquad (17) \qquad \mathrm{St} = \frac{K_1\sigma SL}{V_1} \qquad (18)$$

cu condițiile limită:

$$X = 0;\quad \frac{dc_1^{(0)}}{dX} = 0;\quad c_2^{(0)} = c_{2,0} \qquad (19a)$$

$$X = 1;\quad c_1^{(1)} = c_{1,1} - \frac{1}{Bo}\,\frac{dc_1^{(1)}}{dX};\quad c_2^{(1)} = c_{2,1} \qquad (19b)$$

Soluționarea modelului matematic

a. În cazul general, în care parametrii variază în lungul coloanei iar c_1^* depinde în mod complex de c_2, soluționarea modelului matematic se face pe cale numerică. Pentru simplificarea procedurii de calcul este indicată utilizarea bilanțului de materiale sub o formă care să nu evidențieze derivata de ordinul 2:

$$V_1(c_{1,1} - c_1) + V_2(c_2 - c_{2,1}) - SD_a(1-\varepsilon)\frac{dc_1}{dz} = 0 \qquad (20)$$

Ecuația (20) împreună cu ecuația (10) se integrează numeric din aproape în aproape. În ceea ce privește inițializarea calculului, se remarcă faptul că ambele posibilități prezintă dezavantajele evidente. Astfel, demararea de la capătul $z = L$ implică utilizarea unor încercări succesive deoarece concentrația $C_1^{(L)}$ nu este cunoscută, iar demararea de la extremitatea opusă pune probleme în ceea ce privește respectarea condiției (12a). Prin înlocuirea condiției limită (12a) cu $c_1^{(0)} = c_{1,0}$ se pot însă obține soluții numerice suficient de exacte în majoritatea cazurilor.

b. În situația în care criteriile Bo, St și R sînt practic constante iar curba de echilibru $c_1^* = f(c_2)$ poate fi liniarizată, modelul matematic al coloanei poate fi soluționat analitic.

Folosind bilanțul total de materiale (20) al părții superioare a coloanei, pus sub forma adimensională:

$$R(c_{1,1} - c_1) + c_2 - c_{2,1} = \frac{R}{Bo}\cdot\frac{dc_1}{dz} \qquad (21)$$

și ecuația de echilibru

$$c_1^* = a + mc_2, \qquad (22)$$

se aduce ecuația (13) la forma direct integrabilă:

$$\frac{d^2c_1}{dX^2} + (\mathrm{Bo} + mR\mathrm{St})\,\frac{dc_1}{dX} + \mathrm{BoSt}(mR-1)c_1 +$$

$$+ \mathrm{Bo\ St}(a + mc_{2,1} - mRc_{1,1}) = 0 \qquad (23)$$

a cărei soluție este de tipul:

$$c_1 + b = Ae^{\lambda_1 X} + B\,e^{\lambda_2 X} \qquad (24)$$

$\lambda_{1,2}$ fiind rădăcinile ecuației caracteristice atașate ecuației diferențiale (23).

Determinînd constantele A și B din ecuația (24) și condițiile (19) se obține soluția finală:

$$\frac{c_1 + b}{c_{1,1} + b} = \frac{e^{\lambda_1 X} - \frac{\lambda_1}{\lambda_2}\,e^{\lambda_2 X}}{\left(1 + \frac{\lambda_1}{\mathrm{Bo}}\right)e^{\lambda_1} - \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} + \frac{\lambda_1}{\mathrm{Bo}}\right)e^{\lambda_2}} \qquad (25)$$

în care:

$$\lambda_{1,2} = -\frac{\mathrm{Bo} + m\,R\,\mathrm{St}}{2}\left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4(m\,R-1)\,\mathrm{Bo\,St}}{(\mathrm{Bo} + m\,R\,\mathrm{St})^2}}\right), \qquad (26)$$

$$b = c_{1,0}\,\frac{\frac{1}{\alpha_0} - m\,R}{m\,R - 1} = c_{1,1}\,\frac{\frac{1}{\alpha_1} - m\,R}{m\,R - 1} \qquad (27)$$

Gradele de saturație α_0 și α_1 ale fazei 1 la partea inferioară și superioară a coloanei sînt definite ca:

$$\alpha_0 = \frac{c_{1,0}}{c_{1,0}^*} = \frac{c_{1,0}}{a + m\,c_{2,0}} \qquad (28a)$$

$$\alpha_1 = \frac{c_{1,1}}{c_{1,1}^*} = \frac{c_{1,1}}{a + m\,c_{2,1}} \qquad (28b)$$

Relația (25) permite trasarea profilelor de concentrație pentru o coloană de caracteristici și dimensiuni date:

În cazul în care se urmărește dimensionarea coloanei se poate utiliza soluția (25) sub forma:

$$\frac{c_{1,0} + b}{c_{1,1} + b} = \frac{1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2}}{\left(1 + \frac{\lambda_1}{\mathrm{Bo}}\right)e^{\lambda_1} - \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} + \frac{\lambda_1}{\mathrm{Bo}}\right)e^{\lambda_2}} \qquad (29)$$

cu observația că este necesară utilizarea unui calcul iterativ sau grafic deoarece lungimea coloanei nu poate fi explicitată din cele două exponențiale de la numitorul membrului drept al ecuației (rapoartele λ_1/Bo și λ_1/λ_2 nu depind de lungime).

Plecînd însă de la observația că, în domeniul valorilor uzuale ale numerelor Bo, St și mR, una din rădăcinile ecuației caracteristice, fie aceasta λ_2, este negativă și mult mai mare în valoare absolută decît cealaltă rădăcină, se poate obține explicit o bună valoare în primă aproximație pentru lungimea coloanei, prin neglijarea termenului care conține exponențiala acelei rădăcini.

Se obține:

$$L = \frac{1}{\lambda_1}\,\ln\frac{\left(1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)\left(c_{1,1} + b\right)}{\left(1 + \frac{\lambda_1}{\mathrm{Bo}}\right)\left(c_{1,0} + b\right)}, \qquad (30)$$

* În literatură, criteriile adimensionale de tipul (2) sau (17) sînt denumite în mod indistinct numere Péclet sau Bodenstein. În lucrarea de față, pentru a se evita confuzii s-a utilizat denumirea de număr Pe pentru criteriul ce caracterizează procesul elementar de amestecare (lungime caracteristică d_B sau d_u) și denumirea de număr Bo pentru caracterizarea efectului global al amestecării axiale (lungime caracteristică L, corespunzătoare întregii coloane).

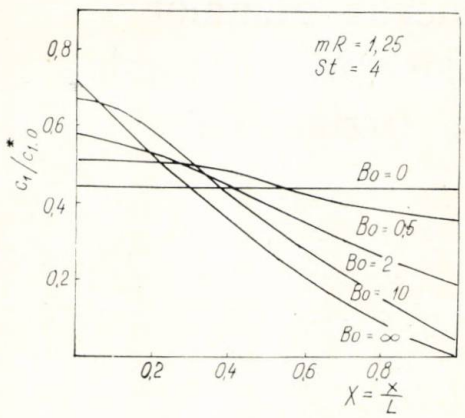


Fig. 1. Profile de concentrație calculate pe baza ecuației (25).

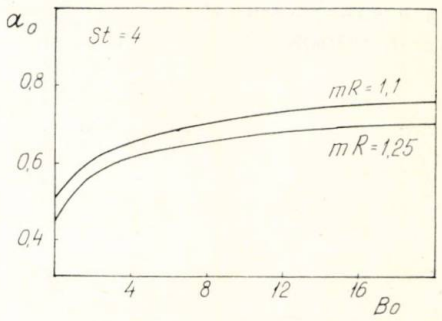


Fig. 2. Variația gradului de saturație la partea inferioară a coloanei în funcție de numărul Bodenstein.

în care l este o lungime arbitrară (pentru simplificare, unitatea de lungime) introdusă în calculul numerelor λ_1, λ_2 și Bo din membrul drept al ecuației (30).

Discuție

Prezența amestecării axiale alterează în mod simțitor profilele de concentrație, față de cazul ideal al curgerii cu deplasare totală (Bo = ∞). Acest lucru rezultă în mod pregnant din figura 1 în care s-a reprezentat pe baza ecuației (25), variația unei concentrații adimensionale în funcție de lungimea adimensională. Se observă că pentru numere Bo mai mici decît unitatea, profilele de concentrație sînt foarte apropiate de cel corespunzător amestecării perfecte (Bo = 0).

Egalizarea concentrațiilor în lungul coloanei se reflectă în scăderea eficienței coloanei. Astfel, în figura 2 sînt reprezentate variațiile calculate ale gradului de saturare al fazei 1 la baza coloanei, funcție de numărul Bo, constatîndu-se modificări importante, în special în domeniul $Bo<15$. Această constatare teoretică este în bună concordanță cu rezultatele experimentale din [1] și [8].

Din analiza soluțiilor ecuațiilor de transport efectuată în prezenta lucrare rezultă, în consecință, că efectul amestecării axiale este important și nu poate fi neglijat atunci cînd numerele Bodenstein sînt relativ mici ($Bo<15$).

În cazul numerelor Bodenstein mici ($Bo<1$) efectul amestecării este foarte puternic, dar din nefericire, pentru asemenea situații, rareori modelul difuzional al amestecării axiale rămîne valabil. Din acest motiv, în asemenea situații este mai comod și mai realist să se considere amestecarea perfectă.

În final, se mai poate remarca faptul că, datorită variației lente a eficienței procesului de transfer cu numărul Bo în domeniul $Bo>2$, nu sînt necesare relații de calcul foarte precise pentru coeficientul de dispersie axială D_a, fiind acoperitoare și relațiile de calcul estimativ, dintre care unele au fost indicate și în această lucrare.

Notații

a — constantă în ecuația de echilibru (22);
A, B — constante în ecuația (24);
b — constantă definită prin ecuația (27);
$\mathrm{Bo} = \frac{u_1 L}{D_a}$ — numărul lui Bodenstein;
c — concentrație volumetrică;
d — diametrul celulei elementare de amestecare (umplutură, bulă, coloană);
D_a — coeficient de amestecare (dispersie) axială;
f — factor în ecuația (5);
k_1, k_2 — constante empirice;
K_1 — coeficient total de transfer de masă;
l — lungime arbitrară;
L — lungimea coloanei;
m — panta curbei de echilibru;
n_a — fluxul de masă datorit amestecării axiale;
$\mathrm{Pe} = \frac{u_1 d}{D_a}$ — numărul lui Péclet;
$R = \frac{V_1}{V_2}$ — parametru de operare a coloanei;
$\mathrm{Re} = \frac{u_1 d}{\nu}$ — numărul lui Reynolds;
S — aria secțiunii transversale a coloanei;
$\mathrm{St} = \frac{K_1 \sigma S L}{V_1}$ — numărul lui Stanton (numărul de unități de transfer);
u_1 — viteza liniară a fazei amestecate axial;
v — viteze;
V — debite volumetrice;
z — coordonată axială;
$X = \frac{z}{L}$ — coordonată adimensională;
α — grad de saturare definit de ecuațiile (27);
ε — fracția volumetrică a fazei neamestecate sau disperse;
$\lambda_{1,2}$ — rădăcinile ecuației caracteristice, ecuația (26);
ν — viscozitatea cinematică;
σ — suprafață specifică de contact între faze;

Indici

1 — fază amestecată axial;
2 — fază ce nu se amestecă axial.

Bibliografie

1. Bischoff, K. B. și Levenspiel, O., Chem. Eng. Sci. **12**, 1962, p. 68.
2. Fair, I. R., Chem. Eng., 1967, p. 207.
3. Smigelschi, O., Teză doctorat Institutul Politehnic București, 1965.
4. Deckwer, W. D., Burckhart, R. și Zoll, G., Chem. Eng. Sci. **29**, 1974, p. 2 177.
5. Bih-hwa Chen, Canad. Journ. Chem. Eng. **50**, 1972, p. 436.
6. Wijffels, I. B. și Rietema, K., International Solvent Extraction Conference, Haga 1971, lucrarea 165.
7. Spaay, N. M., Simons, A. I. F. și Ten Brink, G. P., International Solvent Extraction Conference, Haga 1971, lucrarea 144.
8. Perrut, M., Loutaty, R. și le Goff, P., Chem. Eng. Sci., **28**, 1973, p. 1 541.

▲ ▲ ▲

LIVIU ONICIU
IULIA CSONKA-HORVAI
LIVIU D. BOBOȘ

Electrodepunerea aliajelor Cu—Pb folosite în straturile de glisare a cuzineților

D.C. 669.38

The literature relevant to the electrodepositing of Cu—Pb alloys used in the formation of the sliding layers on bearing sleeves is discussed. The bathes studied in the electrodepositing process, the properties of the deposit and the possibilities of improving it are mentioned.

Cuzineții sînt considerați părți foarte importante ale motoarelor, automobilelor, locomotivelor. Sînt construiți din oțel (sau eventual din bronz), iar durata lor de funcționare depinde de straturile de glisare aflate pe părțile interioare ale acestora. Metalul (sau aliajul) folosit ca strat de glisare pe un cuzinet trebuie să îndeplinească condiții fizico-mecanice foarte complexe pentru a permite mișcare liberă, liniștită, asigurînd în același timp rezistență mare la uzură și la coroziune, adsorbția unui film din uleiul de ungere, și aderență mare la corpul cuzinetului.

Începînd cu anul 1839, cînd Isaac Babbitt a obținut un patent pentru folosirea unui aliaj de Sn, Cu, Sb în stratul de glisare al cuzineților, s-au făcut foarte multe studii în acest domeniu. S-au elaborat aliajele de glisare (a.) pe bază de Pb (80—85% Pb), conținînd Sn, Sb sau Sn, Sb, As; (b.) pe bază de Cu, conținînd 20—50% Pb și Sn în cantitate mică (1—5%); și (c.) pe bază de Al (>90%), conținînd Sn, Cu, Ni. În cuzineți cu mai multe straturi de glisare (Multi-Layer-Bearings) se folosește de predilecție ca strat exterior (strat „de lucru") un aliaj de Pb-In, în care conținutul de ~ 10% In are un rol anticoroziv.

Aplicarea straturilor de glisare pe mansonul cuzinetului este posibilă prin turnare, sinterizare și electrodepunere; electrodepunerea prezintă avantaje față de celelalte metode [1], deoarece permite obținerea unui strat de aliaj omogen microscopic, ceea ce nu se poate realiza pe cale termică în cazul aliajelor de metale care nu sînt solubile reciproc. De asemenea, temperatura ridicată folosită în turnare sau sinterizare poate distorsiona mansonul cuzinetului, pe cînd electrodepunerea nu poate avea loc la temperaturi mai mari decît temperatura de fierbere a solventului. Un alt avantaj important constă în aceea că prin electrodepunere se pot obține straturi de glisare mult mai subțiri și mai durabile; de exemplu, un strat de aliaj Babbitt avînd grosimea de 0,075 mm mărește durabilitatea cuzinetului de aproape cinci ori față de cel care are grosimea de 0,75 mm. Totuși, din cauza dificultăților care însoțesc procesul de electrodepunere, metoda nu a intrat în uz industrial decît la aliajul Pb—Sn și la metalele Ag sau Pb pe care se depune In. Acesta din urmă difuzează ulterior prin tratament termic în Ag sau Pb, formînd astfel stratul exterior de glisare în cuzineții cu mai multe straturi.

Aliajele de Cu—Pb se pot folosi în straturile de glisare a cuzineților care sînt supuși la o solicitare mecanică așa de mare încît aliajul Babbitt nu mai rezistă; este, de exemplu, cazul avioanelor și locomotivelor. Consultarea literaturii de specialitate arată că folosirea acestor aliaje obținute prin turnare, a intrat în practica industrială încă din anul 1935. S-au făcut foarte multe studii și pentru stabilirea condițiilor optime de electrodepunere industrială a acestor aliaje, începînd din anul 1934 [2]. Studiul comparativ [3] al aliajelor care conțin 12% Pb și 88% Cu, depus electrolitic sau turnat, a dus la concluzia că ele prezintă aceeași rezistență mecanică.

În literatura de specialitate sînt prezentate principalele aspecte legate de electrodepunerea aliajelor Cu—Pb [4, 5], și de folosirea aliajelor Pb-ului în industria cuzineților [6]. Avînd în vedere importanța mare a folosirii aliajelor Cu—Pb în straturile de glisare a cuzineților și avantajele metodei electrolitice față de metodele metalurgice, s-a considerat util acest articol care face o sistematizare a materialului bibliografic.

Clasificarea băilor de electrodepunere a aliajelor Cu—Pb.

Diferența dintre potențialele normale ale plumbului (—0,12V, și cuprului (0,344V) permite depunerea simultană a acestora atît din soluții de săruri simple, cît și din soluții de săruri complexe, agentul complexogen avînd efectul de deplasare a potențialului de echilibru spre valori mai negative și deci de mărire a supratensiunii. Băile descrise în literatură se pot împărți în două grupuri mari: alcaline și acide sau neutre.

1. *Electrodepunerea aliajelor Cu—Pb din băi alcaline*

1. 1. Băi de cianură

Ferguson și Hovey [7] au efectuat studii cu băi de tip cianură-tartrat în următoarele condiții de lucru:

— anodul, cupru electrolitic (cu excepția cercetării proceselor anodice, unde s-a folosit aliaj Cu-Pb);

— catodul, Pt sau alamă lustruită;

— agitarea soluțiilor s-a realizat prin rotirea catodului cu o viteză constantă de 1 900 r/min;

— potențialul catodului în timpul procesului de depunere, potențialul static al aliajului și potențialele cuprului pur și plumbului pur scufundat în soluție, au fost măsurate față de electrodul de calomel saturat;

— temperatura de lucru, 40°C, cu excepția încercărilor pentru determinarea efectului concentrației de hidroxid de sodiu, unde s-a lucrat la 55°C și cu excepția încercărilor pentru determinarea efectului înlocuirii ionilor de sodiu prin potasiu și de tartrat prin citrat, cînd s-a lucrat la 60°C;

— densitatea de curent, 3,3 A/dm^2;

— durata, de depunere, 24 min.

Compoziția soluțiilor folosite la aceste studii este dată în tabelul 1.

Conținutul scăzut de plumb în soluția A produce o supratensiune de concentrație considerabilă. Din cauza acestei supratensiuni temperatura, densitatea de curent și viteza de rotație a catodului devin variabile critice. Informațiile obținute din urmărirea efectului concentrației de hidroxid de sodiu și de sare Seignette asupra potențialului de electrod și a compoziției stratului depus au dus la modificarea soluției, în sensul indicat de coloana a 3-a din tabelul 1 (soluția B); ea conține plumb de opt ori mai mult decît soluția A. Rezultatele obținute privind efectul concentrației de cianură de sodiu, hidroxid de sodiu, sare Seignette, a schimbării densității de curent și a variației vitezei de rotire a catodului sînt redate în figurile 1, 2, 3, 4 și respectiv 5. În aceste figuri se reprezintă dependența de diverși parametri a potențialelor statice ale metalelor individuale, determinate înaintea fiecărui proces de depunere și curba potențialului dinamic al

Tabelul 1

COMPOZIȚIA BĂILOR DE CIANURĂ-TARTRAT, FOLOSIT DE FERGUSON ȘI HOVEY [7]

Component	Soluția A, g/l	Soluția B, g/l
NaCN	196,0	147,0
CuCN	179,2	150,6
NaOH	10,0	40,0
Sare Seignette	70,5	211,7
Acetat de Pb	9,5	75,9

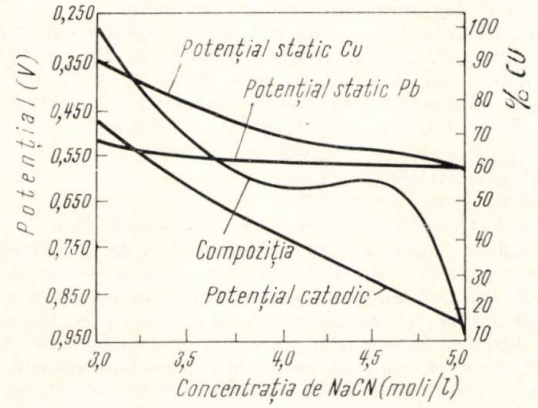


Fig. 1. Influența concentrației cianurii de sodiu asupra potențialelor statice individuale, asupra potențialului catodic și a compoziției depozitului obținut din baia de cianură-tartrat, folosită de Ferguson și Hovey [7].

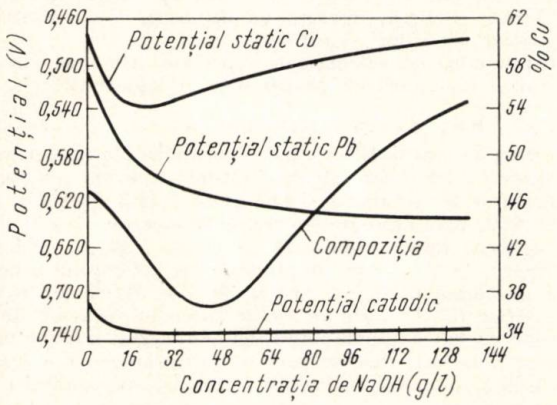


Fig. 2. Influența concentrației hidroxidului de sodiu asupra potențialelor statice individuale, asupra potențialului catodic și a compoziției depozitului obținut din baia de cianură-tartrat [7].

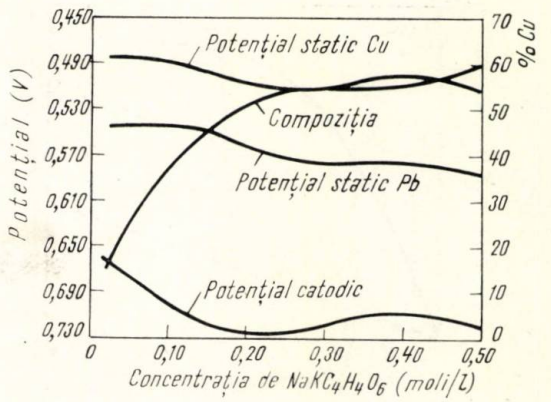


Fig. 3. Influența concentrației sării Seignette asupra potențialelor statice individuale, asupra potențialului catodic și a compoziției depozitului obținut din baia de cianură-tartrat [7].

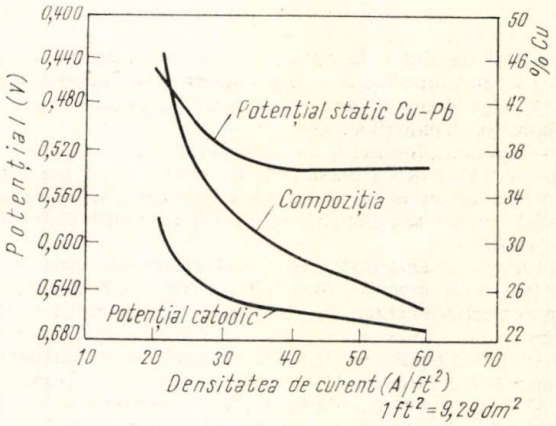


Fig. 4. Efectul densității de curent asupra potențialului static, potențialului catodic și asupra compoziției depozitului obținut din baia de cianură-tartrat [7].

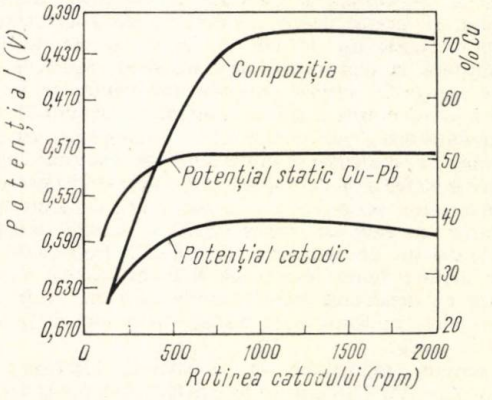


Fig. 5. Efectul vitezei de rotire a catodului asupra potențialului static, potențialului catodic și asupra compoziției depozitului obținut din baia de cianură-tartrat [7].

catodului, măsurat în cursul ultimului minut al fiecărui proces. Potențialul dinamic al catodului dă suma potențialului static al aliajului cu supratensiunea. Toate potențialele sînt calculate față de electrodul normal de hidrogen și deoarece în fiecare caz au fost mai negative decît acesta, semnul potențialului a fost omis.

S-a studiat, de asemenea, efectul modificării raportului Cu^{2+}/Pb^{2+} din soluție, asupra compoziției depunerilor (figura 6).

În urma acestui studiu se pot trage următoarele concluzii:

— soluția cercetată este convenabilă pentru electrodepunerea aliajelor Cu-Pb, dar nu este stabilă timp îndelungat dacă nu este ferită de contactul cu aerul;

— au fost studiate efectele tuturor variațiilor posibile (variația concentrațiilor de hidroxid de sodiu, cianură de sodiu, sare Seignette, acetat de plumb, cianură cuproasă; înlocuirea ionilor sodiu cu potasiu și tartrat cu citrat; efectul *p*H-ului, al adaosului de amoniac, al diluării, al agenților

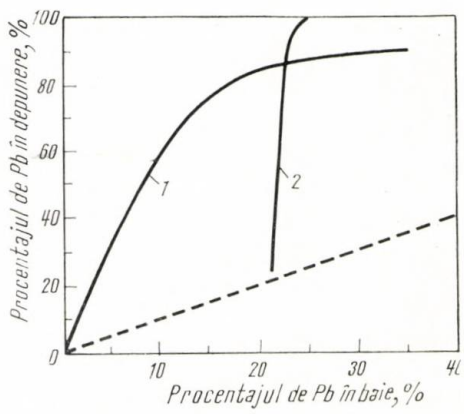


Fig. 6. Compoziția depozitului în funcție de variația raportului Cu^{2+}/Pb^{2+} din baia folosită de Ferguson și Hovey [7]:
1 — raportul variază prin adăugarea acetatului de plumb; *2* — raportul variază prin adăugarea cianurii cuproase.

aditivi, al densității de curent, al vitezei de rotație al catodului și al temperaturii) și s-a constatat că raportul molar NaCN/CuCN este singura variabilă critică în ceea ce privește compoziția depunerilor;

— depunerea obținută este uniformă, lucioasă, dar este dură și fragilă dacă depunerile nu conțin mult plumb;

— baia cercetată nu se pretează la scopuri industriale, în special, pentru depuneri mai groase și cu conținut de cupru mai ridicat.

Lucrarea lui Ferguson și Hovey a furnizat informații fundamentale, care stau la baza tuturor cercetărilor ulterioare asupra electrodepunerii aliajelor de Cu-Pb din băi de cianură-tartrat.

Astfel, în studiul referitor la efectul de îmbătrînire al soluției B (vezi tabelul 1) s-a observat [8] că într-o perioadă de 45 de zile soluția, inițial incoloră, a devenit albastră și compoziția stratului depus s-a schimbat de la 71 la 35% Cu. Condițiile de lucru erau următoarele: anod, cupru; catod, platină, rotit cu viteza de 1 750 r/min; densitatea de curent, 3,3 A/dm²; temperatura, 40°C; timpul de depunere, 25 min. Soluția a fost urmărită periodic cu un spectrofotometru Beckman, și stratul depus dizolvat și electroanalizat. Cercetările efectuate au dovedit că soluția ținută în contact cu atmosferă de azot îmbătrînește mai lent; astfel, în 25 de zile ea ajunge la același grad de îmbătrînire ca o soluție păstrată în aer după 5 zile iar excesul de cianură liberă previne îmbătrînirea, atît prin efectul ei reducător, cît și prin retrogradarea disocierii complexului de cianură cuproasă.

Apariția defectelor de depunere din această baie s-a evitat prin inversarea periodică a curentului [9], cu ajutorul unui comutator, cu care s-a variat raportul „curent de lustruire (anodic)/curent de depunere (catodic)". Fotografiile straturilor depuse demonstrează că mărirea acestui raport se soldează cu depunerea unui strat de aliaj din ce în ce mai neted, lucios, uniform și în același timp din ce în ce mai bogat în cupru.

În scopuri industriale se recomandă electrodepunerea aliajelor Cu—Pb [10] dintr-o baie avînd compoziția apropiată de soluția A din tabelul 1. Baia conține cianură cuproasă, 165 g/l; acetat de plumb, 10 g/l; hidroxid de potasiu, 15 g/l; cianură de sodiu, 247 g/l; tartrat de potasiu, 50 g/l; pirogalol, 0,5 g/l și sorbitol, 60 g/l. Condițiile electrodepunerii sînt următoarele:

densitatea de curent, 5 A/dm²;
temperatura, 70°C;
*p*H, 13,5.

Comportarea băilor de cianură-tartrat și structura aliajelor electrodepuse din acestea s-a studiat și mai recent [11]. Compoziția băilor folosite în aceste cercetări este arătată în tabelul 2. S-a stabilit că, atît creșterea concentrației de cupru în soluție, cît și creșterea densității de curent duc la creșterea conținutului de cupru din aliaj, pe cînd creșterea concentrației cianurii libere și ridicarea temperaturii au un efect contrar. Astfel, dacă electrolitul 2 este încălzit de la 45 la 75°C și se aplică o densitate de curent de 0,5 A/dm² conținutul de cupru în aliaj se micșorează de la 45 la 25%; la o densitate de curent de 0,8 A/dm² același conținut se micșorează de la 72 la 58%. Aliajele obținute sînt bifazice cu plumb distribuit între granule de cupru.

S-au elaborat și băi cianurice cu alt agent complexogen decît tartratul. Astfel, pentru complexarea plumbului s-a ales ionul gluconat [12] și ionul pirofosfat [13]. Baia de cianură—gluconat pentru electrodepunerea unui aliaj de 10% Pb și 90% Cu are compoziția următoare:

180 g/l cianură de potasiu;
120 g/l cianură cuproasă;
2,4 g/l bioxid de plumb;
50 cm³/l soluție apoasă de acid gluconic 50%;

hidroxid de potasiu pentru a realiza *p*H-ul de 11,5. Electrodepunerea se face la 49°C, cu o densitate de curent de 2,2 A/dm², folosind un raport între timpul de depunere și cel de lustruire de 7:3, anozii rotindu-se cu 150 r/min. Depozitul este supus recoacerii prin scufundare într-o baie de săruri topite la temperaturi de peste 600°C; metoda descrisă este indicată pentru obținerea soluțiilor solide metastabile de aliaj Cu—Pb utilizabile în straturile de glisare a cuzineților de oțel.

Prin folosirea băii de cianură—pirofosfat aliajul obținut formează la fel o soluție solidă metastabilă de Pb și Cu care prin recoacere într-o baie de săruri topite la 540°C, posedă proprietăți de aliaj de glisare. Dintr-o soluție de cianură cuproasă — pirofosfat de plumb se pot obține aliaje conținînd plumb între 5 și 95%; de exemplu, compoziția băii pentru obținerea unui aliaj de 60% Pb și 40% Cu este următoarea: cianură cuproasă, 22,5 g/l; clorură de plumb, 2,7 g/l; cianură de potasiu, 34 g/l; pirofosfat de potasiu cristalizat cu 3 H_2O, 100 g/l; temperatura de lucru, 75°C, densitatea de curent, 3 A/dm² și *p*H=8,5.

Aceste două băi se consideră superioare băilor de cianură-tartrat și mai potrivite pentru scopuri industriale.

1. 2. Băi de citrat-tartrat

Ferguson și Hovey [7] au studiat electrodepunerea aliajelor Cu-Pb și din băi de citrat-tartrat, avînd compoziția indicată de Beerwald și Dohler [14] și Bollenrath [15]. Băile erau alcătuite din tartrat de potasiu, 56 g/l; citrat de potasiu, 180 g/l; hidroxid de potasiu, 30 g/l; hidroxid de cupru, 14 g/l; acetat de plumb, 58 g/l. Folosind o densitate de curent de 0,7 A/dm² la 20°C se obține un depozit ce conține 10—15% plumb. Nu se cunoaște precis distribuția ionilor cupru și plumb între cei doi agenți complexogeni (citrat și tartrat), dar se pare că tartratul complexează de preferință plumbul, deoarece creșterea concentrației de tartrat în baie duce la micșorarea concentrației de plumb în depozit. În această baie, spre deosebire de băile de tip cianură-tartrat, plumbul este metalul mai puțin nobil, deci cel care se depune mai greu; diferența dintre potențialele statice ale metalelor este de 0,2 V. Calitatea depunerii obținute este mai puțin satisfăcătoare, decît a celei obținute din băi de tip cianură-tartrat, deoarece are tendința de-a fisura cînd grosimea depășește 0,025 mm.

Prin adăugarea metalelor respective sub formă de sulfamați [16] s-au determinat condițiile optime pentru electrodepunerea aliajului de glisare Cu-Pb. Baia recomandată conține sulfamat de cupru 0,4 moli/l; sulfamat de plumb 0,1—0,6 moli/l; citrat de potasiu 0,3 moli/l; tartrat de potasiu 0,3 moli/l; soluția trebuie să aibă *p*H-ul între 9 și 12, iar temperatura de 45°C. Folosind densități de curent de 1,0—1,5 A/dm² și anozi insolubili, depozitul obținut conține 3—6% plumb iar la grosimi de ~ 100 μ este uniform, are

Tabelul 2

COMPOZIȚIA BĂILOR DE CIANURĂ-TARTRAT FOLOSITE DE VENBRIN ȘI TITOV [11]

Component	Electrolit 1, moli/l	Electrolit 2, moli/l
K_2 [Cu(CN)$_3$]	0,7	0,75
KNa [Pb($C_4H_2O_6$)]	0,1	0,05
KCN	0,15	0,15
NaOH	0,9	0,9

o structură a rețelei de Cu cubică centrată cu parametrul de 3,62—3,63 Å (difracție cu raze X).

1. 3. Alte băi alcaline

S-a elaborat o metodă de electrodepunere a aliajului Cu—Pb pornind de la o soluție apoasă de etilendiamină [17] în care se solvă oxidul de cupru și hidroxidul de plumb. Baia de electroliză are $pH = 12,5$, conține cupru sub formă de complex $Cu(en)_2(OH)_2$ și plumb probabil sub formă de plumbit. Catodul se rotește cu o viteză cuprinsă între 0—1 176 r/min iar densitatea de curent variază între 0 și 5,8 A/dm^2. Stratul depus conține 0—30% Pb și adeseori 10—20% incluziuni de substanțe organice, care deteriorează calitățile fizico-mecanice ale aliajului.

Venbrin și colaboratorii au studiat procesele catodice din timpul electrodepunerii aliajelor Cu—Pb din electrolit de pirofosfat [18, 19]. Electrolitul cel mai bun pentru depunerea unui aliaj de 25—35% Pb și 75—65% Cu are concentrațiile 0,5 N în $K_6[Cu(P_2O_7)_2]$ și 0,3 N în $K_6[Pb(P_2O_7)_2]$ și conține în exces ioni de pirofosfat, în concentrație de 1,8 N. Curbele de polarizare s-au trasat la o densitate de curent de 1,2—1,5 A/dm^2, la temperatura de 60°C pe un catod de platină; caracterul lucrării este pur teoretic.

Masayasu Tsuiki și Yasusada Ueno [20] au obținut aliajele Cu—Pb pe cale electrolitică din băi de NaOH-glicerină. Compoziția băii și condițiile de lucru sînt următoarele: plumb, 0,05 moli/l; cupru 0,2 moli/l; hidroxid de sodiu, 2,5—3 moli/l și glicerină, 1,3 moli/l; temperatura, 40°C și densitatea de curent, 2—3,5 A/dm^2. Aliajul rezultat conține 10—25% plumb, și este de o calitate bună, fără crăpături pînă la grosimi de 100 μ.

Electrodepunerea aliajelor Cu—Pb pe suprafața oțelurilor a fost brevetată pentru o baie alcalină care conține paraform-aldehidă ca agent reducător și acid lactic, glicolic, malic sau citric ca agent complexogen [21]. Un exemplu dat pentru compoziția unei băi în vederea obținerii unui aliaj de 20% plumb este: citrat de sodiu, 150 g/l; hidroxid de sodiu, 30 g/l; sulfat de cupru ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), 20 g/l; carbonat de plumb, 5,2 g/l și formol, 100 ml/l.

2. *Electrodepunerea aliajelor Cu—Pb din băi acide sau neutre*

2. 1. Băi de fluoborat

Avînd în vedere rezultatele foarte bune ale electrodepunerii aliajului Pb—Sn dintr-un electrolit pe bază de fluoborat, s-au făcut încercări și pentru electrodepunerea aliajelor Cu—Pb din aceste băi. Bagley și colaboratorii [22] au folosit o baie electrolitică care conține acid fluorhidric, 240 g/l; acid boric, 116 g/l, carbonat de cupru, 70 g/l și carbonat bazic de plumb, 50 g/l. Cu această baie, Ferguson și Hovey [7] au constatat, însă, că potențialele statice ale metalelor au o diferență de 0,5 V, aliajul obținut conține numai o cantitate foarte mică de cupru alături de un conținut mare de plumb fiind de calitate inferioară.

Băile de fluoborat au fost studiate și de către Beerwald și Dohler [14], care nu au reușit să depună un strat de glisare corespunzător.

Un studiu mai detaliat [23] a stabilit că o codepunere a cuprului și a plumbului se poate realiza dintr-o baie de fluoborat în care se adaugă agenți aditivi cum sînt gelatina, tioureea, proteine prelucrate și „goulac", dar stratul depus prezintă fisuri și nu este acceptabil pentru scopuri industriale.

Teres [24] a studiat variația compoziției aliajelor Cu—Pb depuse electrolitic din băi pe bază de fluoborat, în funcție de compoziția electrolitului și de densitatea de curent. Efectul compoziției băii lucrînd cu o densitate de curent de 4 A/dm^2 sau 7 A/dm^2 este arătat în tabelul 3, iar efectul densității de curent la 3 soluții alese este redat în tabelul 4; soluția 1 conține 5 g/l fluoborat de cupru și 240 g/l (98%) fluoborat de plumb; soluția 2 conține 46 g/l fluoborat de cupru și 130 g/l (74%) fluoborat de plumb; soluția 3 conține 80 g/l fluoborat de cupru și 190 g/l (69%) fluoborat de plumb.

Tabelul 3

EFECTUL COMPOZIȚIEI BĂII DE FLUOBORAT ASUPRA COMPOZIȚIEI ALIAJULUI [24]

Compoziția băii, % Pb	Compoziția aliajului, % Pb	
	4 A/dm^2	7 A/dm^2
70	—	10
75	3	32
80	23	47
85	42	60
90	61	72
95	82	88
100	100	100

Tabelul 4

EFECTUL DENSITĂȚII DE CURENT ASUPRA COMPOZIȚIEI ALIAJULUI ELECTRODEPUS DIN BĂI DE FLUOBORAT [24].

Densitate de curent, A/dm^2	Compoziția aliajului, % Pb		
	soluția 1	soluția 2	soluția 3
1	75	—	—
2	78	—	—
3	81	—	—
4	84	8	—
5	88	14	—
6	91	21	—
7	94	28	11
8	—	35	15
9	—	42	18
10	—	50	21
11	—	—	23
12	—	—	26
13	—	—	29
14	—	—	31

Mai recent [25] se menționează folosirea cu rezultate bune a unei băi de compoziția: Cu, 6,56 g/l; Pb, 6,46 g/l și acid fluoboric liber, 650 g/l. Depozitul obținut conține 40% plumb, sub formă de pulbere și trebuie sinterizat la 850°C; proprietățile mecanice se îmbunătățesc cu descreșterea conținutului de plumb. Aliajul sinterizat se folosește în straturile de glisare a cuzineților.

2. 2. Băi de azotat

Compozițiile băilor descrise în literatură pentru electrodepunerea aliajelor Cu—Pb din soluția de săruri simple de azotat sînt redate în tabelul 5.

Cercetările întreprinse de Skirstymonskaya [27] constituie un studiu foarte detaliat asupra proceselor catodice în timpul electrodepunerii aliajelor menționate ca satisfăcătoare în articolul lui Gordienko [26]. S-au determinat curbele de polarizare (catodul avînd suprafață de 3 cm^2) și randamentul de curent (catodul avînd suprafață de 24 cm^2) într-un vas compartimentat cu diafragme de sticlă, în trei părți, la temperatura de 18°C. Viteza de flux a electrolitului a fost reglată în așa fel încît concentrația ionilor de cupru în electrolit înainte și după electroliză să nu difere mai mult de 5%. Concluziile cele mai importante ce se desprind din studiul codepunerii celor două metale sînt următoarele:

— codepunerea nu poate avea loc sub valoarea densității de curent limită necesară pentru depunerea cuprului;

— prezența adaosurilor de acid azotic, azotat de potasiu, clorură de amoniu și acid tartric nu are practic influență asupra potențialului electrodepunerii aliajului;

— potențialul la care se efectuează codepunerea plumbului este practic același cu potențialul la care plumbul se depune singur (diferența nu depășește 10 mV);

— depozitul compact de aliaj s-a obținut numai în cazuri cînd conținutul de plumb în aliaj depășește 50%; această observație exclude folosirea aliajelor unde se solicită un conținut de plumb mai scăzut decît 50%.

Obținerea aliajelor Cu-Pb avînd cantitate de plumb pînă la 10—12% este posibilă și din băi de azotat [28]. Autorii acestei lucrări au executat electrodepunerea într-o instalație în care electrozii au fost separați pentru a evita influența produșilor care se formează pe anodul insolubil. Structura cristalină a aliajelor obținute s-a determinat prin metoda de difracție a razelor X. S-a obținut soluția solidă suprasaturată de plumb în cupru la potențialele de depunere de —0,395 V și —0,400 V cu parametrii rețelei cristaline de 3,622 Å și 3,640 Å respectivi. Aplicînd un potențial de depunere de —0,425 V, stratul depus conține plumb alături de cupru.

Tabelul 5

CONCENTRAȚIA (moli/l) SUBSTANȚELOR CARE INTRĂ ÎN ALCĂTUIREA BĂILOR DE AZOTAȚI

Substanța \ Sursa bibliografică	[26]	[27]				[28]
$Pb(NO_3)_2$	0,906	0,02	0,1	0,3	0,906	0,1
$Cu(NO_3)_2$	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,016
KNO_3	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	—
NH_4Cl	0,187	—	—	—	0,187	—
$H_6C_4O_6$	0,133	—	—	—	0,133	—
HNO_3	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	—

depunerile mai groase s-au obținut sub formă de pulberi. În cazul băilor de fenolsulfonat s-a cercetat mecanismul agenților aditivi în procesul de electrodepunere. Electrolitul elaborat are concentrația de 0,125 N în ioni de Cu^{2+}, 0,25 în ioni de Pb^{2+}, 0,5 N în acid sulfamic, 1 g de gelatină/l și este saturat cu α-naftol și difenilamină; s-a constatat că gelatina îmbunătățește calitățile stratului depus.

H a s h i m o t o [36] electrodepune aliajul Cu—Pb pe suprafața cuzineților dintr-o baie care conține azotat de cupru și fluosilicat de plumb. Aliajul obținut are concentrația de 30% plumb și autorii îl consideră apt în straturile de glisare.

Depunerea aliajelor în discuție a reușit și din băi de perclorat [37, 38]. În baia cu adaos de acid percloric și tiouree aliajul depus are grosime de pînă la 6 mm, conține pînă la 12% plumb și este comparabil cu stratul depus dintr-o baie de cianură-tartrat. Rețeta băii folosite și condițiile de lucru însă nu sînt indicate. Încercările lui F e r g u s o n și H o v e y

Tabelul 6

COMPOZIȚIILE BĂILOR UTILIZATE PENTRU OBȚINEREA ALIAJELOR Cu — Pb, LA SCARĂ INDUSTRIALĂ

	Sursa bibliografică				
	[10]	[12]	[13]	[16]	[21]
Cu	*a* 165 g/l	*a* 120 g/l	*a* 22,5 g/l	*b* 0,4 moli/l	*c* 20 g/l
Pb	*d* 10	*e* 2,4	*f* 2,7	*b* 0,1—0,6	*g* 5,2
KCN	*h* 247	180	34	—	—
KOH	15	pînă la $pH = 11,5$	—	—	*h* 30
Tartrat de potasiu	50	—	—	0,3	—
Citrat de potasiu	—	—	—	0,3	*h* 105
Altele	*i* 0,5 60	*j* 50 cm³/l	*k* 100	—	*l* 100 cm³/l
Densitate de curent, A/dm²	5	2,2	3	1,0—1,5	
Temperatura, °C	70	49	75	45	
*p*H	13,5	11,5	8,5	9—12	
Altele	—	catodul se rotește cu 150 r/min, scufundare la 593°C	scufundare la 538°C	—	
Compoziția aliajului, %Pb		10	60	3—6	20

LEGENDĂ: *a*—CuCN; *b*—sulfamat de cupru și plumb; *c*—$CuSO_4 \cdot 5H_2O$; *d*—acetat de plumb; *e*—PbO_2; *f*—$PbCl_2$; *g*—$PbCO_3$; *h*—sarea de sodiu; *i* — piro galol și sorbitol; *j*—acid gluconic 50%; *k*—$K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$; *l*—formol.

În literatură [29] se mai menționează obținerea unui depozit satisfăcător de aliaj Cu—Pb dintr-o baie ce conține acid azotic și acid fluorhidric în care se adaugă azotat de beriliu.

2. 3. B ă i d e s u l f a m a t

Acest tip de băi este de dată mai recentă. S-a studiat depunerea pe catod de oțel inoxidabil [30] și pe catod de grafit insolubil [31] dintr-un electrolit de sulfamat de plumb și sulfamat de cupru, cu un conținut de 2% acid acetic, a unor aliaje sub formă de pulberi. În ambele cazuri s-au folosit anozi de cupru și de plumb. Pe baza cercetărilor s-a stabilit ecuația pentru compoziția aliajelor depuse pe oțel inoxidabil:

$$X = 0,89\ Y$$

unde X este raportul Pb/Cu în aliaj, iar Y este raportul Pb^{2+}/Cu^{2+} în soluție. Eficiența de curent maximă a fost obținută cînd s-a lucrat la concentrația totală de 0,2—0,3 moli/l; viteza de circulație, 20 l/h; $pH = 3$; densitatea de curent, 20—30 A/dm².

Alți cercetători [32] au obținut depuneri lucioase, netede, ductile, și care nu prezintă fragilitatea depozitelor din băi de acid sulfamic care conține 2—15 g/l bromură de cetiltrimetilamonium.

2. 4. A l t e b ă i a c i d e s a u n e u t r e

S-au făcut studii pentru electrodepunerea aliajelor Cu—Pb din băi de benzensulfonat [33, 34] și din băi de fenolsulfonat [35]. Codepunerea celor două metale din soluția de benzensulfonat a reușit numai în prezență de clei (1 g/l). Depozitul a fost lucios, neporos, fin-granulat pînă la grosimea de 10 μ; [7] de-a depune aliajul dintr-o baie care conținea acid percloric 72% (300 g/l), carbonat de cupru (100 g/l) și carbonat bazic de plumb (200 g/l) nu s-au soldat cu rezultate bune: aliajul obținut a fost de calitate inferioară.

Concluzii

Aliajul cupru—plumb folosit ca strat de glisare al cuzineților trebuie să fie o soluție solidă saturată sau suprasaturată de plumb în cupru. Cuprul pur are mai multe forme cristaline, dintre care rețeaua cubică față centrată [16] este capabilă de a încorpora atomi de plumb; un conținut de 10% plumb într-un aliaj Cu—Pb echivalează cu o compoziție $Cu_{30}Pb$. Această cantitate de plumb nu modifică semnificativ rețeaua originală a cuprului. Parametrul rețelei cristaline a cuprului pur este 3,61 Å, cel al aliajului care conține 3—6% plumb este 3,62—3,63 Å [16], iar al aliajului care conține 10—12% plumb este 3,622—3,640 Å [28].

Băile de electrodepunere din care s-au obținut aliaje satisfăcătoare sînt bazate mai mult pe soluții de săruri complexe, în mediu alcalin. Din băi de săruri simple, doar Q u r e s h i și colaboratorii [25] și H a s h i m o t o [36] au menționat obținerea aliajelor de glisare și anume, din soluție de fluoborat [25] și din soluție de fluosilicat [36], dar indicațiile descrise fiind incomplete în ambele cazuri, nu este posibilă reproducerea lor. Tabelul 6 conține date referitoare la băile folosite pe scară industrială.

Bibliografia la pagina 852

OVIDIU GEORGESCU
AURELIA VLAD
FELICIA CHIRILĂ
CONSTANTIN ANDREI

Aspecte privind efectul dispersant și inhibitor al unor substanțe organice în sistemele de răcire cu apă recirculată

D.C.620.197.3

The dispersing and inhibitory effect of some organic substances (organic compounds with phosphorus, sulphonates, etoxylated fat acids, vinyl acetate-maleic anhydride etc.) in the treatment of cooling waters is dealt with. Their inhibitive properties have been studied and compared with those of classical corrosion inhibitors based on inorganic chromates. The tests have been carried out under dynamic conditions in laboratory as well as in micropilot installation with water recycling. These inhibitors present the advantage of not being toxic and thus not polluting the environment.

Tratarea apei cu inhibitori, în vederea reducerii fenomenelor de coroziune ale aliajelor din care sînt construite utilajele tehnologice, se aplică tot mai mult pe scară industrială. În scopul obținerii unei bune stabilități a apei de recirculare, inhibitorii folosiți trebuie să conțină un complex de substanțe care să acționeze atît împotriva coroziunii, cît și a formării depunerilor și a fondului biologic.

Pînă în prezent, sînt recunoscuți ca cei mai eficienți inhibitori anorganici de coroziune pentru apele de răcire, cromații utilizați ca atare sau în amestec cu săruri de fosfor și zinc, dar s-a constatat că au un puternic caracter toxic și duc la poluarea mediului [1].

Tendințele actuale în domeniul tratării apelor de răcire cu inhibitori sînt:

— folosirea de combinații în care Cr^{6+} să fie în concentrații de max. 5 p.p.m.

— folosirea de combinații organice cu caracter nepoluant.

Este cunoscut faptul că substanțele organice au o eficiență de inhibare mult mai scăzută comparativ cu cromații. De aceea, cercetările, care s-au făcut și se fac în această direcție, sînt îndreptate în sensul de a găsi combinații complexe de substanțe organice, cu eficiență mărită în condițiile impuse, astfel, ca tratamentul să fie rentabil din punct de vedere economic.

O serie de firme, recomandă folosirea cromaților în concentrații scăzute, sub formă organică sau anorganică, în combinație cu fosfați sau fosfonați și o sare de zinc.

Din grupa substanțelor organice considerate ca inhibitori se menționează: compuși substituiți pe bază de fosfor, amine, amide, piridine, substanțe cu caracter chelatic, acizi carboxilici, esteri, substanțe cu caracter tensioactiv, polimeri organici etc.

Compușii organici pe bază de fosfor au căpătat o largă întrebuințare ca inhibitori în locul cromaților. S-a constatat că aceștia au o acțiune complexă la stabilizarea apei, atît ca inhibitori de coroziune cît și ca inhibitori împotriva depunerilor.

Un amestec format dintr-o sare de zinc-sulfamat și un fosfat, creează un film de pasivizare zinc-fosfat care preîntîmpină corodarea suprafețelor metalice. Testele de coroziune s-au făcut menținînd un raport sare de zinc: fosfat = 1:1, concentrația de Zn^{2+} fiind de 4 p.p.m. [2, 3].

Amestecul sinergetic format din 16—30% aminoetiletanolamină, 20—60% acizi carbonilici cu C_{10-24}, 8—10% polimeri ai acizilor grași și 7—36% produs care rezultă de la esterificarea unui polialcool este un complex inhibitor a cărui protecție se datorește formării unei pelicule stabile pe metal. Inhibitorul este folosit în concentrație maximă de 1 000 p.p.m. [4].

Agenții de chelatizare au în structura lor grupe funcționale $—NH_2$, —CHO, —COOH, iar caracterul inhibitor depinde de proprietățile lor fizice și chimice, în special, de tensiunea superficială și de solubilitate. Din această clasă fac parte cetone, dicetone, aldehide, oxime, hidroxiamine, hidroxichinoline etc.

Protecția metalului, datorită substanțelor tensioactive, este asigurată prin formarea de legături între metal și micelii formați din lanțurile hidrocarbonate.

Experimental s-a determinat că eficiența maximă de inhibare a substanțelor tensioactive se obține în condiții de concentrație maximă de micelizare. Din această grupă s-au experimentat ca inhibitori: acidul lauroilpropionic, acidul aminopropionic, acidul *n*-lauroilsarcosinic, etc.

Unul dintre tratamentele folosite în scopul preîntîmpinării depunerilor de carbonați constă în injectarea de acid sulfuric și inhibitori de coroziune. Datorită inconvenientelor pe care le prezintă folosirea acidului sulfuric, s-a cercetat utilizarea unor substanțe cu proprietăți de antidepunere, dispersante, în domenii largi de *p*H [1].

În continuare se vor prezenta o serie de substanțe care au fost experimentate și folosite în acest scop.

Compușii pe bază de fosfor ca, fosfații organici, difosfații, esteri ai fosfonaților etc., acizii carbonilici, polimeri de tipul poliacrilaților, metacrilaților, copolimeri ai acestora, polietilenaminele, polialchilaminele au dat rezultate bune ca inhibitori de depunere și coroziune [5].

Pirofosfații sau amestecul de pirofosfați cu acizi ditiofosfonici sînt utilizați ca inhibitori de depunere în sistemele de apă cu conținut de sulfat de bariu, sulfat de calciu și carbonat de calciu [6].

Fosfonații alchilaminelor care conțin grupe cu S,O, sulfoxizi sau sulfonice, de tipul $\{[(OH)_2P(O)CH_2]NCH_2CH_2\}S$, pot fi folosiți ca inhibitori de coroziune și ca dispersanți, în special, împotriva depunerilor de carbonați [7].

Esteri ai fosfonaților etoxilați sub forma de sare a metalelor alcaline adăugați în cantități foarte mici într-un sistem de apă de răcire împiedică depunerea compușilor insolubili în apă [8].

Esteri ai difosfonaților de tipul $H_2C(OH)C(OH)(PO_3H_2)_2$; $H_2C(OH)C(OH)(PO_3NaH)_2$; $H_2C(OH)C(OH)(PO_3Zn)_2$; $H_2C(NH_2)C(OH)(PO_3H_2)$; $H_2C(SO_3H)C(OH)(PO_3H_2)_2$ etc; acționează ca agenți chelatici și inhibă precipitarea ionilor de calciu, magneziu și fier [9].

Compușii pe bază de fosfor pot forma combinații sinergetice cu alte substanțe cu acțiune mărită ca agenți împotriva depunerilor. Astfel, acidul α-aminobenziliden-difosfonic în concentrație de 25—50 mg/l în amestec cu o sare de Zn, în concentrație de 2—15 mg Zn^{2+}/l, acționează satisfăcător ca inhibitor de coroziune și dispersant în apă cu un conținut ridicat de săruri anorganice de calciu, magneziu, sodiu și gaze dizolvate (oxigen, bioxid de carbon) [10].

Compușii organici pe bază de fosfor în combinație cu polimeri au o acțiune de antidepunere în sistemele de recirculare cu apă de răcire cu un conținut ridicat de săruri anorganice sub formă de sulfați, oxalați, fluoruri, silicați. Combinațiile aminofosfonice împreună cu polimeri ai acidului acrilic solubili în apă, în raport de 1 p. fosfonat: 0,5—5 p. polimer au dat rezultate bune, concentrația de regim fiind de 25—100 p.p.m. [11].

Mai recent, s-a cercetat acțiunea de inhibare a depunerilor datorită unor polimeri cu solubilitate destul de mare în apă cum sînt polimerii acidului acrilic și metacrilic, polianhidrida maleică hidrolizată sau copolimerii acetat de vinil—anhidridă maleică.

Copolimerii acetat de vinil—anhidridă maleică au fost testați împreună cu polialchilglicolii, concentrația de copolimer fiind sub 100 p.p.m. iar de polielectrolit a fost de 0,2—2,5 p.p.m. [12].

Apele de răcire cu conținut de sulfat de calciu, sulfat de magneziu, clorură de calciu au fost condiționate cu un amestec sinergetic format dintr-o sare de zinc (azotat de zinc) și polianhidridă maleică hidrolizată cu masa moleculară 760. Raportul polimer: Zn^{2+} este 1:1 [13]. De asemenea polimerii de poliacrilamidă substituită cu acid sulfonic, cu masa moleculară 20 000, în concentrație de 0,1—30 p.p.m., utilizați ca agenți de dispersie, s-au comportat satisr [14].

Din cele prezentate se constată o largă utilizare a substanțelor organice, atît ca inhibitori de coroziune dar mai ales ca agenți de antidepunere în sistemele de răcire cu apă.

Partea experimentală

Datele obținute în laborator s-au stabilit utilizînd metoda pierderii în greutate.

Mediul de lucru a constat din apă de recirculare dintr-un sistem de răcire din industria petrochimică, avînd caracteristicile din tabelul 1.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE APEI DE RECIRCULARE

Denumirea caracteristicii	U.M.	Valoarea
*p*H	UpH	7,8÷8,5
Duritatea	°Ge	0,7÷2,3
Cloruri	mg Cl^-/l	95÷182
Calciu	mg Ca^{2+}/l	4,94÷16,3
Oxigen	mg O_2/l	8,6÷9,95
Bicarbonați	mg HCO_3^-/l	366÷375
Sulfați	mg SO_4^{2-}/l	60,6÷90
Substanțe organice	mg $KMnO_4$/l	5÷19
Bioxid de carbon legat	mg CO_2/l	264÷273
Conductibilitatea	μS/cm	1021÷2238

Eșantioanele metalice au fost confecționate din oțel carbon de tipul OLT 35 cu compoziția următoare: 0,1% C; 0,4% Mn; 0,2% Si; 0,045% P și 0,045% S. Înainte de a fi imersate în mediul de lucru au fost prelucrate cu hîrtie metalografică pînă la granulația 600, degresate în benzen și uscate cu acetonă. După menținere în exicator timp de 24 de ore au fost cîntărite. În mediul de lucru, eșantioanele metalice au fost ținute timp de 96, 240, 360, 480 și 600 ore, după care au fost curățate cu detergent, spălate cu apă și acetonă, introduse 24 de ore în exicator și recîntărite. Prin diferență de greutate s-a determinat indicele gravimetric de coroziune (K^-g, g/m^2h), respectiv indicele de penetrație (P, mm/an).

Experimentările au fost efectuate în fază de laborator în condiții dinamice (agitare mecanică), iar inhibitorii cei mai eficienți au fost testați într-o instalație micropilot cu recircularea apei. Temperatura de regim s-a menținut la 60 °C.

Rezultate și discuții

Funcție de caracterul substanțelor utilizate inhibitorii au fost împărțiți în trei categorii, așa cum reiese din tabelele următoare:

În tabelul 2 sînt prezentați inhibitori pe bază de bicromat de sodiu în concentrație de 5 p.p.m. CrO_4^{2-}

Tabelul 2

INHIBITORI PE BAZĂ DE BICROMAT DE SODIU

Nr. crt.	Substanțele componente	Compoziția chimică, mg/l											
		R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	R12
1	Bicromat de sodiu	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
2	Fosfat trisodic	10	—	—	—	—	—	10	—	—	10	10	—
3	EDTA	10	10	10	—	10	—	—	—	—	—	—	—
4	Dispersil WS	10	—	—	10	—	10	—	—	—	—	—	—
5	Tripolifosfat de sodiu	10	10	10	—	—	10	—	—	—	—	—	—
6	Sulfat de zinc	5	—	5	5	5	5	5	5	5	5	—	5
7	Acid stearic etoxilat	—	—	—	10	10	10	—	—	10	—	—	—
8	AVAM	—	—	—	—	—	—	100	100	100	—	—	100
9	Polietilenglicol 1500	—	—	—	—	—	—	10	10	—	—	—	10
10	Fosfonat	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	10	10
	Vitezele de coroziune ale eșantioanelor de OLT 35												
	Indice gravimetric de coroziune $K\bar{g}$, g/m²h	0,013	0,124	0,044	0,779	0,1085	0,012	0,028	0,114	0,119	0,0166	0,026	0,022
	Indice de penetrație P, mm/an	0,014	0,136	0,05	0,086	0,1205	0,013	0,031	0,115	0,13	0,018	0,030	0,024

în combinație cu fosfat trisodic, sulfat de zinc, tripolifosfat de sodiu (T.P.P.) sarea de sodiu a acidului etilendiaminotetraacetic (EDTA), sarea de sodiu a acidului dinaftilmetan disulfonic (dispersil WS), acid stearic etoxilat cu 40 moli.oxid de etilenă, polietilenglicol (PEG) cu masa moleculară 1 500, copolimer acetat de vinil — anhidridă maleică (AVAM) cu masa moleculară 75 000 și fosfonat.

Eficiența acestor inhibitori este redată în figura 1.

Se constată că amestecurile formate din complexul bicromat de sodiu — fosfat de sodiu — sulfat de zinc și EDTA, dispersil WS și acid stearic etoxilat sau AVAM și PEG 1500, respectiv R1, R6 și R7 asigură o protecție a oțelului de 96,5—98,5%, iar indicele gravimetric de coroziune este cuprins între 0,012 g/m²h și 0,028 g/m²h. De asemenea în prezența fosfonatului (R 10, R 11, R 12) vitezele de coroziune au valori mici (0,0166—0,022 g/m²h). Lipsa sulfatului de zinc din amestecul R 2 și a fosfatului de sodiu din amestecurile R 4, R 5, R 8 și R 9 influențează negativ protecția anticorozivă a oțelului carbon, înregistrîndu-se valori ale eficienței inhibitorilor de 84,5% respectiv 85,1—90,3%.

Prin examinarea vizuală a eșantioanelor expuse în mediul menționat, după 20 de zile s-au observat pe suprafața lor cîteva pete mici de coroziune (fig. 2), fără depuneri evidente.

În tabelul 3 sînt prezentate amestecuri de inhibitori din care s-a eliminat bicromatul de sodiu și în a căror componență intră fosfat trisodic, tripolifosfat

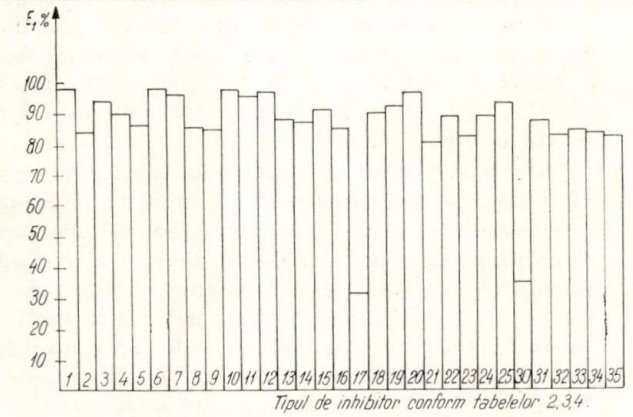


Fig. 1. Eficiența inhibitorilor testați.

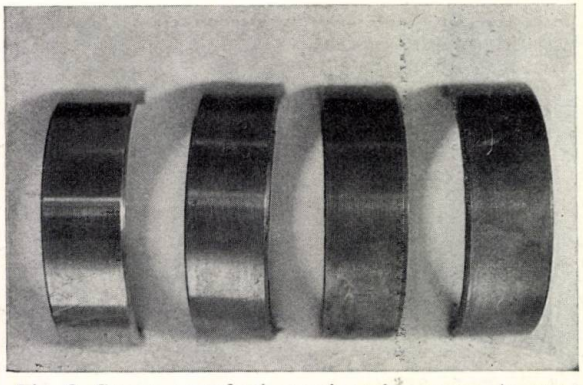


Fig. 2. Starea suprafeței eșantioanelor expuse în apa tratată cu inhibitorii prezentați în tabelul 2.

Tabelul 3

INHIBITORI PE BAZĂ DE FOSFAT TRISODIC, FĂRĂ BICROMAT DE SODIU

Nr. crt.	Substanțele componente	Compoziția chimică, mg/l.												
		R13	R14	R15	R16	R17	R18	R19	R20	R21	R22	R23	R24	R25
1	Fosfat trisodic	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	20	30
2	Sulfat de zinc	5	5	—	—	—	—	5	5	—	5	—	—	—
3	EDTA	10	10	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	AVAM	—	100	100	—	100	—	100	100	—	100	—	—	—
5	Acid stearic etoxilat	—	—	—	10	5	10	—	—	10	—	—	—	—
6	Dispersil WS	—	—	—	10	—	10	—	—	30	10	—	—	—
7	Tripolifosfat de sodiu	—	—	—	—	5	5	—	—	—	—	—	—	—
8	Polietilenglicol	—	—	—	—	10	—	10	10	—	10	—	—	—
9	Fosfonat	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	10	10	10
	Vitezele de coroziune ale eșantioanelor de OLT 35													
	Indice gravimetric de coroziune $K\bar{g}$, g/m²h	0,095	0,098	0,072	0,12	0,55	0,078	0,058	0,030	0,157	0,090	0,14	0,082	0,054
	Indice de penetrație P, mm/an	0,105	0,108	0,08	0,13	0,61	0,086	0,064	0,033	0,174	0,10	0,15	0,091	0,06

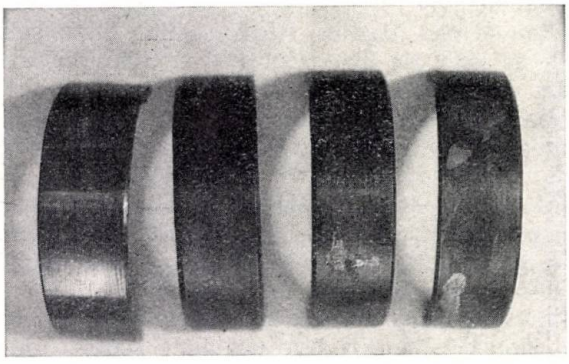


Fig. 3. Starea suprafeței eșantioanelor expuse în apa tratată cu inhibitorii prezentați în tabelul 3.

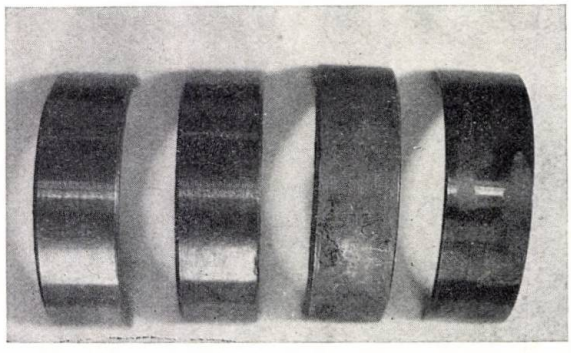


Fig. 4. Starea suprafeței eșantioanelor expuse în apa tratată cu inhibitorii prezentați în tabelul 4.

de sodiu, sulfat de zinc, acid stearic etoxilat, AVAM, dispersil WS, polietilenglicol și fosfonat.

Eficiența acestor inhibitori este redată în figura 1.

Utilizînd combinațiile de fosfat trisodic, sulfat de zinc, AVAM, polietilenglicol și dispersil WS (R 19 și R 22), indicele gravimetric de coroziune a avut valorile 0,058—0,090 g/m²h, respectiv eficiența inhibitorilor a fost de 88,8—92,5%. Prezența fosfonatului a mărit gradul de protecție la 96,5% (R 20). Prin variația raportului fosfat trisodic : fosfonat de la 1:1 la 3:1 (R 23, R 24, R 25) gradul de protecție cel mai mare (93,2%) s-a obținut prin respectarea raportului 3:1.

Pe suprafața epruvetelor s-au observat pete mari de coroziune (fig. 3).

În tabelul 4 sînt prezentate amestecuri de inhibitori pe bază de substanțe organice: fosfonat, polietilen glicol, acid stearic etoxilat, copolimer acetat de vinil-anhidridă maleică, dispersil WS, lignosulfonat de sodiu și EDTA. Eficiența acestor inhibitori este redată în figura 1.

Valorile vitezelor de coroziune sînt puțin mai mari decît acelea obținute cu inhibitorii prezentați în tabelele 2 și 3. Indicele gravimetric de coroziune al eșantioanelor de OLT 35, expuse în apa condiționată cu amestecurile de inhibitori R 26 — R 29 este de 0,84—1,20 g/m²h, deci mai mare decît al probei martor, iar cu R 31 — R 35, $K\bar{g}$ este 0,102÷0,139 g/m²h, eficiența inhibitorilor fiind de 82,6—87,3%. De aici se vede influența favorabilă a fosfonatului, în combinație cu substanțele menționate, asupra protecției metalului (R 31 — R 35).

Tabelul 4

INHIBITORI PE BAZA DE SUBSTANȚE ORGANICE

Nr. crt.	Substanțele componente	Compoziția chimică, mg/l									
		R26	R27	R28	R29	R30	R31	R32	R33	R34	R35
1	AVAM	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
2	Polietilenglicol	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
3	Acid stearic etoxilat	10	10	10	10	—	—	—	—	10	—
4	Dispersil WS	10	—	—	—	10	—	—	—	—	—
5	Tripolifosfat de sodiu	—	—	10	—	10	5	—	—	—	10
6	Lignosulfonat de sodiu	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—
7	Fosfonat	—	—	—	—	—	10	10	10	10	10
8	E.D.T.A.	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—
	Vitezele de coroziune ale eșantioanelor de OLT 35										
	Indice gravimetric de coroziune $K\bar{g}$, g/m²h	1,20	0,84	0,90	0,84	0,52	0,102	0,138	0,126	0,133	0,139
	Indice de penetrație P, mm/an	1,33	0,93	1	0,93	0,57	0,113	0,15	0,14	0,147	0,15

Tabelul 5

INHIBITORI EXPERIMENTAȚI ÎN INSTALAȚIA MICRO-PILOT

Nr. crt.	Substanțe de componente	Compoziția chimică, mg/l					
		R10	R12	R20	R25	R31	R34
1	Bicromat de sodiu	5	5	—	—	—	—
2	Fosfat trisodic	10	10	10	30	—	—
3	Sulfat de zinc	5	5	5	—	—	—
4	AVAM	—	100	100	—	100	100
5	PEG	—	10	10	—	10	10
6	Fosfonat	10	10	10	10	10	10
7	Acid stearic etoxilat	—	—	—	—	—	10
	Vitezele de coroziune ale eșantioanelor de OLT 35						
	Indice gravimetric de coroziune $K\bar{g}$, g/m²h	0,023	0,033	0,043	0,088	0,132	0,142
	Indice de penetrație P, mm/an	0,025	0,036	0,047	0,098	0,146	0,157
	Eficiența inhibitorului, %	97,1	95,9	94,6	89	83,5	82,3

După 480 ore de expunere eșantioanele au prezentat pete de coroziune (fig. 4) mai mari decît în cazurile precedente, însă cantitatea de depuneri a fost mică.

În figura 5 se prezintă variația vitezei de coroziune cu timpul de imersie. Se observă o micșorare a indicelui gravimetric de coroziune în timp. La început, în primele 240 ore viteza de coroziune are valori mai mari, după care scade, iar după 480 ore variația este aproximativ liniară.

Inhibitorii cu care s-au obținut rezultate bune, au fost testați în continuare, într-o instalație micropilot cu recircularea apei. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 5.

Prin recircularea apei, deși conținutul în calciu a crescut de la 5,2 mg/l la 15,5 mg/l, deci factorul de concentrare este 2,98, totuși nu s-au constatat depuneri de săruri pe suprafața metalului.

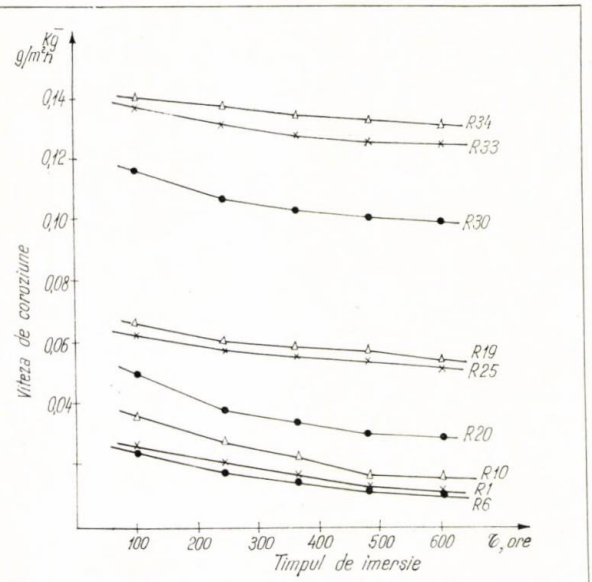


Fig. 5. Variația vitezei de coroziune cu timpul de imersie.

Se evidențiază deci un efect dispersant bun al produselor acetat de vinil — anhidridă maleică și polietilenglicol.

Viteza de coroziune are valori puțin mai mari decît în condițiile menționate, datorită condițiilor hidrodinamice de lucru mai severe. Eficiența inhibitorilor organici (82,3—83,5%) este mai mică decît eficiența inhibitorilor pe bază de bicromat de sodiu (95,9—97,1%).

Concluzii

În urma cercetărilor efectuate se desprind următoarele:

1. Cu toate că rezultatele cele mai bune din punct de vedere al inhibării coroziunii s-au obținut cu rețete pe bază de bicromat de sodiu, ținînd cont de caracterul poluant al acestuia, se consideră că rezultatele obținute atît cu rețetele pe bază de fosfat trisodic, respectiv R 19, R 20, R 25, cît și cu cele formate numai din substanțe organice, respectiv R 31 — R 35 trebuie luate în considerare.

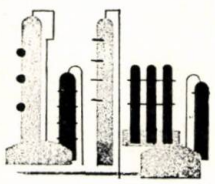
2. Produsele acetat de vinil — anhidridă maleică, polietilenglicol și acidul stearic etoxilat au dovedit un caracter dispersant bun, fiind compatibile cu fosfatul trisodic și fosfonatul.

Bibliografie

1. Kelly, B. J., Materials Protection, **8**, nr. 3, 1969, p. 23.
2. Hatch, G. B., Werkstoffe und Korrosion, **19**, nr. 3, 1968, p. 257.
3. Weisstuch, A., Materials Protection, **11**, nr. 11, 1972, p. 23.
4. * * * Patent U.S.A. 3692675, 1972.
5. * * * Mater. Prot. Performance, **11**, nr. 6, 1972, p. 39—44.
6. * * * Patent U.S.A., 3654170, 1972.
7. * * * Patent U.S.A., 3705005, 1972.
8. * * * Patent U.S.A., 3661785, 1972.
9. * * * Patent U.S.A., 3733270, 1973.
10. * * * Patent U.S.A., 3668138, 1972.
11. * * * Patent U.S.A., 3663448, 1972.
12. * * * Patent U.S.A., 3715307, 1973.
13. * * * Patent german Offen 2259954, 1973.
14. * * * Patent U.S.A., 3709815, 1973.

Bibliografie la articolul Electrodepunerea aliajelor Cu—Pb folosite în straturile de glisare a cuzineților, L. Oniciu, I. Csonko—Horvai și L. D. Boboș de la pagina 847

1. Morris, J. A., Trans. Inst. Metal Finish., 1973, 51 (Pt. 2) 56; Chem. Abstr., **79**, 1973, p. 48 578.
2. Marino, Q., and The Darlington Wire Mills Ltd. British Pat. 405 433 8 Feb. 1934.
3. Bollenrath, F. și Siedenburgh, W., Luftfahrtforschung **20**, 1943, p. 269, Chem. Abstr., **38**, 1944, p. 2 612.
4. Brenner, A., „Electrodeposition of Alloys", Academic Press. New York, 1963, cap. 20.
5. Benninghoff, H., Oberflaeche-Surface, 1972, 13(2), 27; (3), 65.
6. Beyer, B., Neue Huette, 1972, 17(2), 65; Chem. Abstr., **76**, 1972, p. 116 792.
7. Ferguson, A. L. și Hovey, N. W., J. Electrochem. Soc., **98**, 1951, p. 146.
8. Hovey, N. W., Krohn, A. și Ferguson, A. L., J. Electrochem. Soc., **98**, 1951, p. 155.
9. Hovey, N. W., Griffin, J. L., și Krohn, A., J. Electrochem. Soc., **102**, 1955, p. 470.
10. Booe, J. M., U. S. Pat. 2545566, 1951; Chem. Abstr., **45**, 1951, p. 5 545, Brit. Pat. 578389 (1946); Chem. Abstr., **41**, 1947, p. 1 159.
11. Venbrin, A. Z. și P. S. Titov, Izv. Vysshikh. Uchebn. Zavedenii, Tsvetn. Met. **8**, 1965, p. 155.
12. Hespenheide, W. G., Faust, C. L. și Esarey, B. J., U. S. Pat. 2763603, 18 Sept. 1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 894.
13. Hespenheide, W. G. și Faust, C. L., U. S. Pat. 2739106, 20 Mar. 1956; Chem. Abstr. **50**, 1956, p. 8 351.
14. Beerwald, A. și Dohler, L., Arch. Metallkunde, **1**, 1947, p. 412; Chem. Abstr., **42**, 1948, p. 8 678.
15. Bollenrath, F., Luftfahrtforschung, **20**, 1943, p. 284, Chem. Abstr., **38**, 1944, p. 2 611.
16. Piontelli, R., Cavalotti, P. și Giuliani, L., Electrochim. Metal., **2**, 1967, p. 222.
17. Roszkowski, E. S., Hanley, H. R., Schrenk, W. T. și Clayton, C. Y., Trans. Electrochem. Soc., **80**, 1941, p. 13.
18. Venbrin, A. Z. și Titov, P. S., Izv. Vysshikh. Uchebn. Zavedenii., Tsvetn. Met., **8**, 1965, p. 140.
19. Venbrin, A. Z., Titov, P. S. și Uspenskii, S. I., Zashchita Metal., **2**, 1966, p. 344; Chem. Abstr., **65**, 1966, p. 6 726.
20. Masayasu Tsuiki și Yasusada Ueno, Gifu Saigaku Kogaku Kenkyu Hokoku, 1964, 43; Chem. Abstr., **63**, 1965, p. 5 231.
21. Luce, B. M., Lugo, E. R. și Selker, M. M., Ger. Offen. 1255435, 30 Nov. 1967; Chem. Abstr., **68**, 1968, p. 42 732.
22. Bagley, W. H., Bagley, B. R. și Berdan, R. W., U. S. Pat. 2086841, 1937; Chem. Abstr., **31**, 1937, p. 6 120.
23. Young, C. B. F. și Struyk, C., Metal. Finishing, **47**, 1949, p. 49, 53; Chem. Abstr., **43**, 1949, p. 6 520.
24. Teres, J. și Thesis, M. S., Ohio State University, 1950.
25. Qureshi, A. A., Sherwani, R. A. și Rheman, A., Pak. J. Sci. Ind. Res., 1970, 13, p. 463; Chem. Abstr., **74**, 1971, p. 150 227.
26. Gordienko, I. L., Candidate's dissertation Leningrad Tech. Inst, 1946.
27. Skirstymonskaya, B. I., Zhur. priklad. Khim., **31**, 1958, p. 408.
28. Polukarov, Yu. M. și Gorbunova, K. M., Zhur. fiz. Khim. **32**, 1958, p. 762.
29. Goldberg, C., Analyt. Chem., **25**, 1953, p. 1 405.
30. Fedyushkina, Ya. A. și Pomosov, A. V., Nauch. Tr. Prem. Politekh. Inst., 1970, p. 101; Chem. Abstr., **75**, 1971, p. 14 148.
31. Fedyushkina, Ya. A. și Pomosov, A. V., Porosh. Met., 11, 1971, p. 20; Chem. Abstr., **75**, 1971, p. 125 840.
32. Indira, Karaikudi, S. și Uchepa, Handady, V. K., Metal Finish., 1971, 69, p. 94; Chem. Abstr., **74**, 1971, p. 106 504.
33. Beliaev, P. P., Valezheva, A. G. și Helman, C. P., Vestnik Metalloprom., **15**,1935, p. 117; Chem. Abstr., **30**, 1936, p. 4 764.
34. Beliaev, P. P., Markov, C. P. și Helman, C. P., Vestnik Metalloprom., **16**, 1936, p. 90; Chem. Abstr., **31**, 1937, p. 3 793.
35. Loshkarev, M. A. și Grechykhina, M. P., Zhur. fiz. Khim., **24**, 1950, p. 1 502.
36. Hashimoto, R., J. Central Aeronaut. Research Inst. 1943, p. 116; Chem. Abstr., **42** 1948, p 1515,
37. Raub, E., Naturforschung u. Med. Deut., **33**, 1939—1946, p. 122; (conform A. Brenner [4]).
38. Raub, E. și Engel, A., Z. Metallk., **51**, 1950, p. 485; Chem. Abstr., **48**, 1954, p. 4 334.



FRUMUZACHE BARCA
VIORICA NEATU
MAGDALENA POPA
IONEL CONSTANTINESCU

Posibilităţi de valorificare chimică complexă a cenuşilor de termocentrală

DiC. 621.311.22.622.613.11.004.8

The study of the possibilities turning to profit of complex chemical point of view the ashes of the thermal station.
The work hands in a point of view about the possibilities of taking advantage of complex chemical of thermal station ashes.
It is provided the obtaining of common metals aluminium iron and rare metals titanium, lantanides, followed by the secondary resing in building industry and building materials.
The work rely on the results of laboratory research by our scientific explorers on ashes obtained by burning in industrial focus point some types of romanian coals.

Deşi, în etapa actuală, utilizarea energiei atomice se impune din ce în ce mai mult în diferite domenii, în balanţa energetică a tuturor ţărilor, caustobiolitele, şi în special, cărbunii fosili, reprezintă încă sursa care deţine cea mai mare pondere.

Masa anorganică din diversele tipuri de caustobiolite prezintă un domeniu larg de variaţie, şi anume: de la 10—15% la cărbunii superiori, 40—50% la cei inferiori şi pînă la 70—78% în cazul şisturilor bituminoase.

Avînd în vedere că în ţara noastră principala sursă termoenergetică o constituie ligniţii, al căror conţinut mediu în cenuşă este de 30% şi se preconizează chiar utilizarea unor combustibili în care masa anorganică deţine o pondere şi mai ridicată, se impune găsirea unor procedee care să permită valorificarea acestui material.

Posibilităţile de utilizare a cenuşilor în industrie sînt determinate atît de compoziţia lor chimică, cît şi de fineţea particulelor şi de mijloacele de captare uscată.

Industria materialelor de construcţii, direcţie în care se îndreaptă pe plan mondial cele mai multe cercetări de valorificare a cenuşilor din cărbuni, permite rezolvarea numai parţială a deficienţelor cauzate de existenţa haldelor, fără a aduce un aport economic vizibil; aceasta se datoreşte pe de o parte compoziţiei nespecifice a cenuşilor pentru astfel de utilizări, iar pe de altă parte preţului relativ scăzut al produselor obţinute.

Pentru găsirea unor metode de valorificare chimico-tehnologică complexă a cenuşilor şi zgurilor de termocentrală, este necesar să se efectueze un studiu amănunţit asupra compoziţiei chimice specifice a sterilului din materialul cărbunos.

Literatura de specialitate [1, 7, 15, 16, 17, 18], indică principalele minerale existente în cărbuni şi proporţia în care acestea participă la formarea cenuşilor, precum şi elementele caracteristice cenuşilor rezultate din arderea cărbunilor româneşti, compoziţia oxidică a acestora etc.

Lucrările lui Nelson [16, 17] arată că 95% din substanţa minerală asociată cărbunelui este formată din marne — (K, Na, H_2O, Ca)$_2$ 2(Al, Mg, Fe, Ti) (Al, Si)$_8O_{20}$(OH, F)$_4$ — din categoria cărora fac parte mica potasică, hidromica potasică, illita şi montmorilonitul, caolin — $Al_2(SiO_3)(OH)_4$ — respectiv caolinit şi livisit, sulfuri de fier — FeS_2 — sub formă de pirită şi marcasită, carbonaţi — (Ca, Mg, Fe, Mn) CO_3 — din care se menţionează ancherita, dolomitul ancheritic şi scheritul ancheritic, cloruri, silvina — KCl şi sarea obişnuită, NaCl.

Alte minerale asociate cărbunelui sînt: cuarţul — SiO_2; feldspatul (K, Na)$_2O.Al_2O_3.6SiO_2$, granatul — $3CaO.Al_2O_3.SiO_2$, pargasitul — $CaO.3FeO.4SiO_2$, zirconul — $ZrSiO_4$, epidotul — $4CaO.3Al_2O_36SiO_2.H_2O$, biotitul — $K_2O.MgO.Al_2O_3.3SiO_2.H_2O$, piroxenul — $CaO.MgO.2SiO_2$, prodoritul — $2FeO.2MgO.Al_2O_3.2SiO_2.H_2O$, diasporul — $Al_2O_3.H_2O$, lepidocrocita — $Fe_2O_3.H_2O$, magnetita — Fe_3O_4, diastenul — $Al_2O_3.SiO_2$, staorobita — $2FeO.5Al_2O_3.4SiO_2.H_2O$, topazul — (Al, F)$_2SiO_4$, turmalina $MgAl_3(BOH)_2Si_4O_{19}$, hematita — Fe_2O_3 şi peninita — $5MgO.Al_2O_3.3SiO_2.2H_2O$.

Compoziţia cenuşii diferă de aceea a sterilului [4, 13, 14], deoarece în cursul procesului de ardere au loc o serie de reacţii de descompunere a substanţei minerale dar, cu toate acestea, compoziţia oxidică a cenuşii poate furniza o serie de informaţii asupra componenţilor minerali iniţiali ai cărbunelui, în funcţie de proporţia acestora, fiind de tipul aluminos sau calcic.

În afară de componenţii principali ai cenuşilor care sînt menţionaţi anterior, substanţa minerală a cărbunilor mai conţine şi elemente rare în cantităţi destul de mici, aşa-numitele „elemente în urmă". Dintre acestea mai des întîlnite sînt: germaniul, vanadiul, stronţiul, scandiul, cobaltul, beriliul, staniul, zincul, bismutul, manganul, nichelul, cuprul, argintul, molibdenul, arsenul, borul, aurul, uraniul, toriul galiul, ytriul, lantanul şi lantanidele.

Se menţionează faptul că, deşi conţinutul acestor elemente în cărbuni este mai mic decît în mineralele clasice, totuşi concentraţiile pentru unele din ele în materialul cărbunos sînt de 10—1000 de ori mai mari în raport cu cantităţile medii existente în

scoarța pămîntului; prin urmare, avînd în vedere că aceste materiale nu necesită cheltuieli de exploatare, ci numai de prelucrare, în condițiile unei valorificări complexe energo-chimice a combustibililor solizi cu un procent ridicat de steril, cenușile și zgurile de termocentrală pot constitui surse potențiale „în afară de bilanț" de metale rare.

Literatura de specialitate pune în evidență deci, preocupări deosebite în diversele țări de pe glob pentru cunoașterea și utilizarea cenușilor rezultate din arderea cărbunilor în termocentrale.

Preocupări similare au apărut și în țara noastră; în acest sens pledează o serie de lucrări de prospectare a conținutului în oxizi și metale rare [1, 2, 5, 6, 7, 8, 9, 10] și de stabilire a unor procese tehnologice de prelucrare a cenușilor [8]. Pe baza experienței obținute, se poate aprecia că valorificarea complexă a cenușilor rezultate din arderea cărbunilor românești, valorificare care urmărește obținerea oxizilor metalelor comune, concentratelor de metale rare, coagulanților, amendamentelor pentru agricultură și produselor utilizabile în industria materialelor de construcție constituie o soluție economică acceptabilă la nivelul țării noastre. Se consideră că utilizarea cenușii pentru obținerea numai a unui singur produs nu poate duce la procedee economice, viabile, datorită compoziției ei nespecifice și a consumului mare de reactivi. Din această cauză autorii acestui studiu au efectuat o serie de lucrări pentru stabilirea conținutului mediu de substanțe minerale existente în cărbuni, precum și a valorilor sale limită maxime și minime posibile, avînd drept scop elaborarea unor procese tehnologice prin care să se poată realiza dezideratul propus, acela al unei valorificări complexe a cenușilor de termocentrală.

S-au studiat chimic și spectrografic 300 de probe de cenușă obținută în condiții de laborator din tipurile de cărbuni curent utilizați în consumul nostru energetic și cocsificabili.

Rezultatele obținute privind compoziția oxidică (în oxizi ai metalelor comune) a acestor cenuși, cu valorile maxime, minime și medii sînt prezentate în tabelul 1.

Din studiile datelor analitice se constată următoarele:

— Conținutul mediu de oxid de aluminiu a cenușilor rezultate prin arderea huilelor variază între 27 și 32%, în timp ce la cele obținute din cărbuni bruni, sînt ceva mai scăzute, 14—21%. Concentrațiile mari în bioxid de siliciu, 45—50% și oxid de fier, 7—15% implică însă o serie de dificultăți în procesul de prelucrare a cenușilor în vederea extracției aluminiului, în special, în cazul celor rezultate din cărbuni bruni.

— Conținutul în bioxid de titan la majoritatea cenușilor, înregistrează valori cuprinse între 0,8 și 1,2%, similar cu cel al ilmenitelor. Se semnalează utilitatea cercetărilor în vederea valorificării titanului din cenuși, care în raport cu celelalte minerale sărace prezintă avantajul că nu mai necesită cheltuieli legate de procesul de exploatare.

— Dintre metalele comune, fierul ar putea fi luat în discuție ca fiind al treilea în ceea ce privește importanța pentru anumite procese de valorificare. Valorile concentrațiilor medii ale fierului în cenuși, cuprinse între 7 și 15%, ridică problema valorificării acestui element în situația în care dintre procesele utilizate pentru purificare ar putea rezulta concomitent o concentrare în fier.

Avînd în vedere necesitățile mereu crescînde ale industriei noastre, pe baza datelor analitice obținute, se consideră că un prim produs de care trebuie legată valorificarea complexă a cenușilor este oxidul de aluminiu.

Deși, au un conținut destul de ridicat în oxid de aluminiu, cenușile au compoziție nespecifică unei astfel de prelucrări, datorită cantităților mari de silice și oxid de fier pe care le conțin.

De la început se specifică că cercetările efectuate au drept scop să realizeze un procedeu complex de valorificare a cenușilor, în care costurile reactivilor chimici utilizați să nu fie preluate integral de aluminiu, ci să fie distribuite și altor produse, astfel încît să se poată realiza o utilizare integrală, cu eficiență economică sporită a acestor materiale. De asemenea, se preconizează ca majoritatea reactivilor chimici folosiți să reprezinte deșeuri din alte industrii, deci să intre în proces la un preț de cost minim.

În acest context s-a urmărit posibilitatea obținerii oxidului de aluminiu din cenuși prin procedeul alcalin în soluție și în topitură și prin procedeul acid.

S-a lucrat cu cenuși de electrofiltre cu un conținut de 1,82% masă organică și următoarea compoziție oxidică: 51,42% SiO_2, 29,49% Al_2O_3, 11,7% Fe_2O_3, 6,1% CaO și 1,01% TiO_2.

Pentru stabilirea condițiilor optime de obținere a oxidului de aluminiu, s-a folosit un procedeu de extracție alcalină în soluție de hidroxid de sodiu, în topitură, precum și un procedeu acid.

La procedeul de extracție în soluție alcalină, s-a studiat influența concentrației soluției de hidroxid de sodiu, a raportului dintre reactanți, a temperaturii și a timpului de reacție asupra randamentului de extracție. Rezultatele sînt prezentate în figurile 1—4.

Din cercetarea graficelor reiese că s-a ajuns la un randament de extracție de 42% prin utilizarea unei soluții de hidroxid de sodiu de concentrație 60% la un raport dintre cenușă și soluție de 1:10, o temperatură de 50 °C și un timp de contact de 2 ore.

Lucrînd cu topituri alcaline la un raport de 1:40, cenușă: hidroxid de sodiu cu un timp de reacție de 15 min, s-a constatat că, deși rezultatele sînt foarte bune, randamente de circa 80%, această tehnologie este destul de dificilă.

În cazul procedeului în soluție, randamentul de extracție de 42% este satisfăcător, avînd în vedere că soluția care a realizat extracția aluminiului poate fi reciclată.

Pentru folosirea procedeelor acide au fost abordate 3 variante și anume: cu acid clorhidric, cu acid sulfuric și cu acid azotic.

În cazul utilizării soluțiilor de acid clorhidric, s-a urmărit: influența raportului dintre reactanți, a temperaturii și a timpului de reacție. Rezultatele sînt prezentate în figurile 5—7.

Din studierea graficelor reiese că se obține un optim pentru raportul 1:10 dintre cenușă și acid clorhidric la temperatura de 70 °C și timp de contact o oră. Randamentele se situează în jurul cifrei

Tabelul 1

COMPOZIȚIA OXIDICĂ A UNOR CENUȘI REZULTATE DIN ARDEREA CÎTORVA TIPURI CARACTERISTICE DE CĂRBUNI DIN R. S. ROMÂNIA

Component	Unitate de măsură	Concentrație	Cărbuni bruni			Huile			
			Cărbuni bruni pămîntoși cu intercalații xiloidice	cărbuni bruni xiloizi ligniți	cărbuni bruni mați și lucioși	huile chimice oligocene		huile geologice	
						flambante	de gaz	de cocs	slabe
SiO_2	%	mediu	45	48	46	46	48	50	46
		minim	33	34	42	38	44	48	45
		maxim	50	54	53	48	49	52	52
Al_2O_3		mediu	14	17	21	27	28	32	30
		minim	11	14	18	23	24	28	25
		maxim	24	24	25	28	29	34	33
Fe_2O_3		mediu	10	15	11	12	12	7	12
		minim	8	7	9	11	10	5	10
		maxim	12	23	12	16	14	8	14
CaO		mediu	16	10	8	5	5	2	3
		minim	5	4	6	4	4	1	1
		maxim	25	15	13	6	6	2	4
MgO		mediu	3	2	2,5	2,5	2,5	1,2	3
		minim	2	1	2	2	2	1	2
		maxim	4	4	4	3	3	3	4
P_2O_5		mediu	0,20	0,20	0,06	0,04	0,04	0,10	0,05
		minim	0,10	0,10	0,05	0,03	0,03	0,05	0,04
		maxim	0,25	0,30	0,10	0,05	0,06	0,12	0,06
SO_3		mediu	7	8	4	4	4	1,5	2
		minim	5	4	3	3	3	1	1,5
		maxim	10	15	5	5	7	2	2,5
TiO_2		mediu	0,7	0,8	1,1	1,1	1,2	1,0	1,0
		minim	0,5	0,5	0,8	1,0	1,0	0,9	0,9
		maxim	0,9	1,1	1,2	1,5	1,5	1,1	1,1
Na_2O		mediu	0,7	0,8	1,3	0,6	0,5	0,4	0,4
		minim	0,4	0,6	1,1	0,5	0,4	0,3	0,3
		maxim	1,5	1,7	1,4	0,7	0,6	0,5	0,5
K_2O		mediu	1,7	2,4	2,8	2,0	1,9	2,0	0,9
		minim	1,5	1,3	2,2	1,5	1,5	1,8	0,8
		maxim	1,9	2,5	3,2	2,3	2,0	2,3	1,0

de 40%. Procedeul care folosește acidul clorhidric prezintă pe de o parte avantajul folosirii în acest scop a acizilor reziduali din sectorul organic cu concentrații de 20—25%, iar pe de altă parte al obținerii unei acțiuni similare asupra titanului și a altor metale rare solubile în mediul acid.

Utilizarea acidului sulfuric și a acidului azotic a reliefat faptul că, în condiții optime de aplicare a diferiților parametri, randamentul de extracție al aluminiului nu depășește 30%, ceea ce exclude pentru moment posibilitatea utilizării unor astfel de tehnologii.

Cercetările legate de tehnologia de obținere a aluminiului aduc după sine produse secundare, din care primul și cel mai ușor separabil este oxidul de fier.

Din materialele rămase după extracția parțială a aluminiului se preconizează fabricarea de coagulanți [12] și de adaosuri pentru agricultură (II), pe de o parte, și separarea de metale rare, pe de altă parte.

S-au făcut în acest sens încercări de fabricare a coagulanților din cenuși ca atare și din reziduuri rezultate din procesul de obținere a aluminiului (12). Astfel, s-a sintetizat un coagulant din cenuși care se poate utiliza industrial pentru tratarea apelor iar în prezent se lucrează la corelări între posibilitățile de obținere a aluminei și fabricarea de coagulanți.

De asemenea, s-au studiat posibilitățile de introducere a cenușilor în îngrășămintele chimice (II) în scopul obținerii unor elemente utile solurilor. Încercările au dat rezultate bune și la probele biologice, motiv pentru care se preconizează a fi corelate cu tehnologia de extracție a aluminiului.

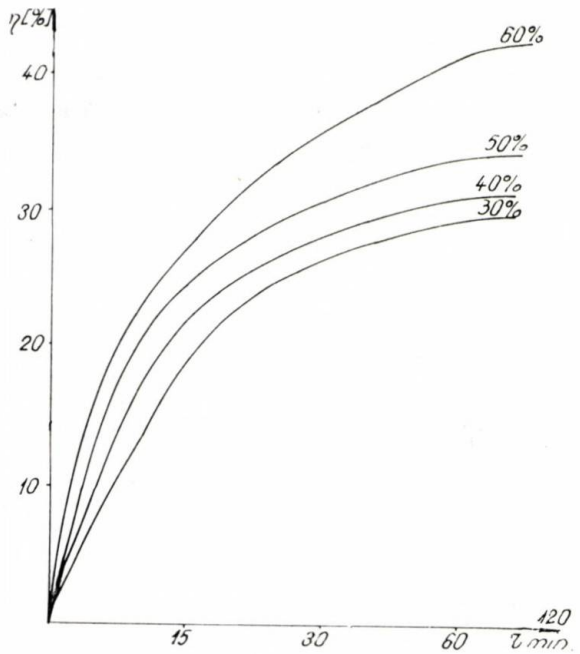


Fig. 1. Influenţa concentraţiei soluţiei de NaOH asupra randamentului de extracţie (η) a Al în soluţie alcalină.

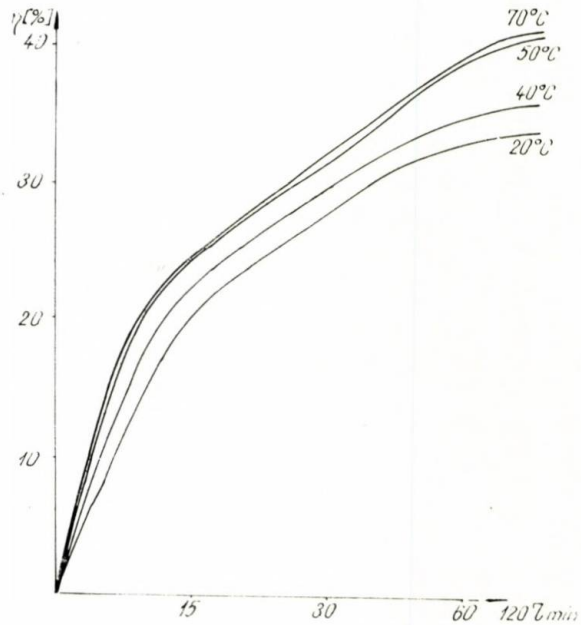


Fig. 3. Influenţa temperaturii asupra randamentului de extracţie a Al în soluţie alcalină.

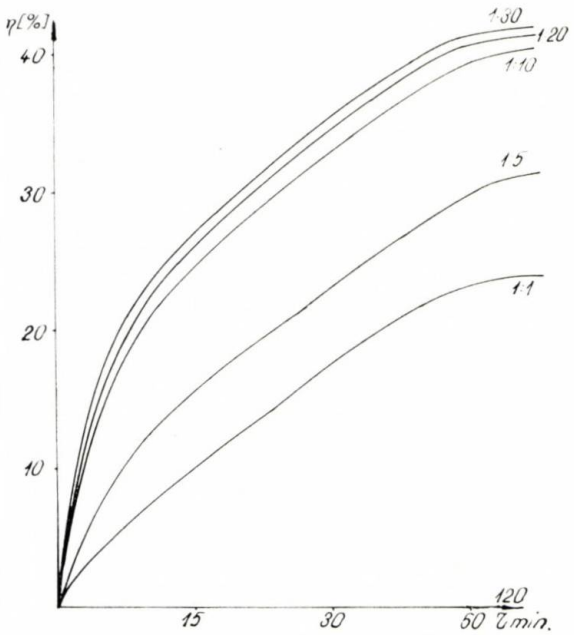


Fig. 2. Influenţa raportului molar Al_2O_3:NaOH asupra randamentului de extracţie a Al în soluţie alcalină.

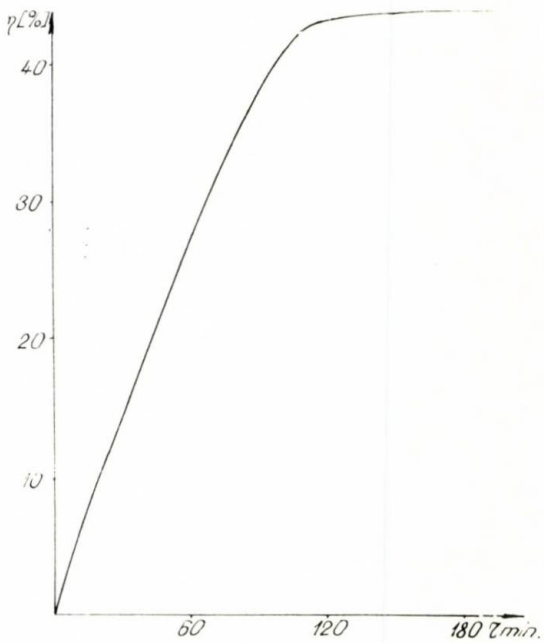


Fig. 4. Influenţa timpului de reacţie asupra randamentului de extracţie a Al în soluţie alcalină.

În scopul cunoaşterii elementelor utile solului existente în cărbuni s-au făcut determinări pe toate tipurile existente în R.S.R. [3]. Elemente ca: cuprul, staniul, manganul, cobaltul, zirconiul, wolframul, cromul, nichelul, molibdenul, vanadiul, zincul, toriul şi plumbul se găsesc în cenuşile cărbunilor la nivelul concentraţiilor medii din scoarţă stabilite de C l a r k şi G o l d s c h m i t. Din aceste motive trebuie să se urmărească în continuare distribuţia lor în produsele rezultate din prelucrarea aluminiului, pentru a se obţine fracţiunile indicate spre a fi introduse în îngrăşămintele agricole.

Se consideră că un rol important în asigurarea unui cost rezonabil pentru oxidul de aluminiu extras din cărbune îl are obţinerea concomitentă a unor elemente rare. Se preconizează îmbogăţiri deosebite ale cenuşilor în scandiu, galiu, ytriu, lantan, lantanide. Pentru aceste elemente, cenuşile pot fi consi-

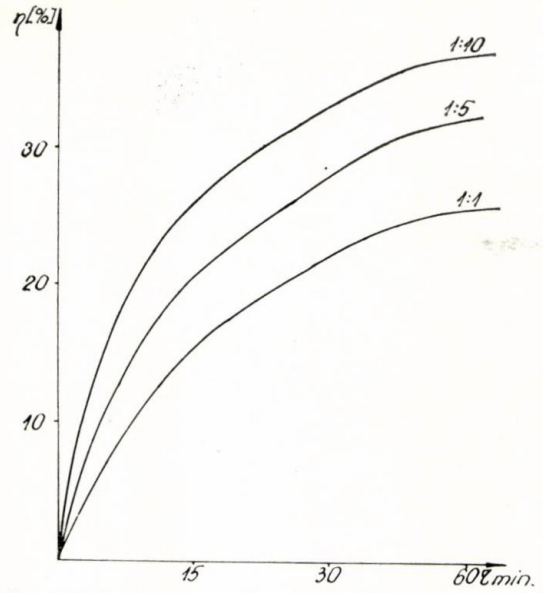


Fig. 5. Influența raportului molar Al_2O_3: HCl asupra randamentului de extracție.

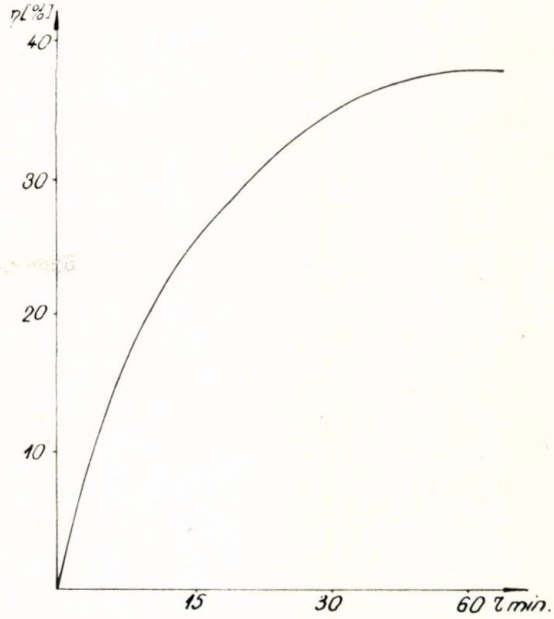


Fig. 7. Influența timpului de reacție asupra randamentului de extracție a Al în soluție acidă.

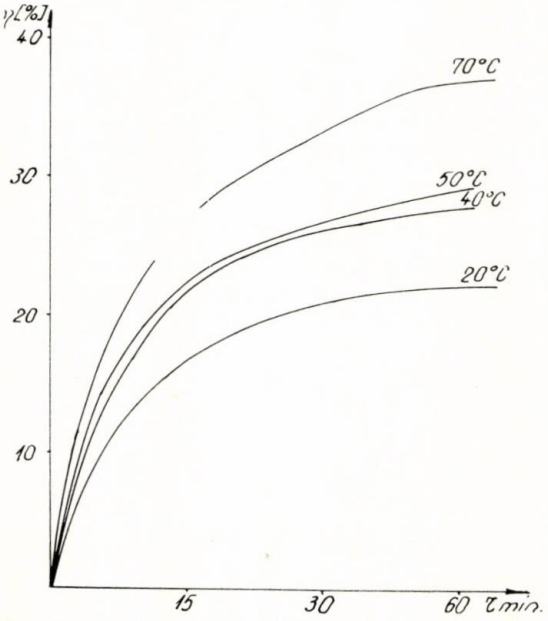


Fig. 6. Influența temperaturii asupra randamentului de extracție a Al în soluție acidă.

derate minerale sărace, deci este oportună luarea în discuție a valorificării lor, mai ales în cazul în care se realizează o solubilizare a substanțelor utile din cenuși în cadrul prelucrării în vederea extracției aluminiului.

Aspectele menționate, precum și o serie de lucrări de îmbogățire mecanică, termomecanică, magnetică, indică posibilități reale pentru realizarea unui procedeu complex de valorificare a cenușilor de termocentrală, procedeu care să permită extracția aluminiului, concomitent cu obținerea unor concentrate de metale rare, reziduurile rezultate avînd calități superioare cenușilor inițiale, care sînt utilizate în industria materialelor de construcții.

Concluzii

1. Compoziția oxidică a cenușilor indică existența unor substanțe minerale utile ca oxidul de aluminiu, titan și fier, în concentrații similare celor din mineralele sărace și asociate cu cantități mari de silice.

2. Cenușile pot fi considerate surse de substanțe minerale utile, chiar și pentru o serie de metale rare (ytriu, lantan, lantanide, germaniu), de o deosebită utilitate în dezvoltarea actuală a economiei.

3. Extragerea unuia dintre acești oxizi, cu suportarea integrală a costurilor de prelucrare, nu poate avea decît o eficiență economică îndoielnică. Prelucrarea fizico-mecanică sau chimică pentru obținerea unor concentrate ale acestor metale nu este economică decît în cazul unei valorificări complexe energo-chimice a cărbunilor.

4. Utilizarea cenușilor în industria materialelor de construcții în exclusivitate nu duce la soluții deosebit de avantajoase economic, datorită nespecificității compoziției acestora, pe de o parte și al prețului destul de redus al produselor rezultate, pe de altă parte.

Bibliografie

1. Barca, F., Buletinul Institutului Politehnic București, nr. 6, 1972, p. 36.
2. Barca, F., Bădescu, C. și Gonțeanu, A., Lucrările științifice ale Institutului de Mine Petroșani, 7, 1970, p. 28.
3. Barca, F. și Popa, M., Buletinul ICPET, București, nr. 3, 1973, p. 71.
4. Blum, L. și Barca, F., Chimia și prepararea combustibililor solizi, Ed. didactică și pedagogică, București, 1966.
5. Blum, I., Barca, F. și Bolchi, F., ș.a., Atlasul resurselor energetice al R.S.R., Academia R.S.R., București, 1960.
6. Blum, L., Barca, F., ș.a., Studiul statistic al însușirilor cărbunilor din R.S.R., Ed. Academia R.S.R., București, 1957.

7. Blum, I., şi Neaţu, V., Referat nr. 1 în cadrul activităţii de doctorat I.P.B., nepublicat.
8. Constantinescu, I. şi Barca, F., Buletinul Institutului Bucureşti, nr. 4, 1973, p. 39.
9. Gonţeanu, A., Barca, F. şi Bădescu, C., Lucrările ştiinţifice ale Institutului de Mine Petroşani, 7, 1970, p. 26.
10. Ionescu, D., Barca, F., Bădescu, C. şi Protopopescu, M., Lucrare susţinută de al 49-lea Congres internaţional de chimie industr ă, 2, Bucureşti, 1970, p. 7.
11. Constantinescu, I., Rev. chim. nr. 4, 1971, p. 86.
12. Ionescu, T. şi Constantinescu, I., ş.a. Buletinul Institutului de Studii şi Cercetări Hidrotehnice, nr. 2, 1969, p. 7.
13. Krevelen, D. W., Coal science, Elsiviar, London, 1961.
14. Lowry, H., Chemical coal utilization, Ed. John Wiley and Sons, New York-London, 1965.
15. Naseem, M., Ahmed, Zahid, M. Raza, Kohle und Ihre Asche, Pakistan J. Sci. Res, 6. 1963, p. 55.
16. Nelson, J. B., BCURA Bull. nr. 17, 1953, p. 43.
17. Nelson, J. B., BCURA Bull. nr. 17, 1953, p. 46.
18. Ode, H. W., Coal analysis and mineral matters, Chemistry of coal utilization, Ed. John Wiley, New York, 1963, p. 222.

recenzie

J. C. JONSON: Antioxidants, syntheses and applications. **Antioxidanţi, sinteze şi aplicaţii.** Ed. Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey-S.U.A., 1975, 320 pag., format 155 × 235 mm.

Lucrarea aceasta face parte din seria Chemical Technology Review în care sînt sintetizate pe produse, grupe de produse sau probleme brevetele de invenţii cele mai recente înscrise în S.U.A. Literatura de patente este una din sursele de documentaţie de cea mai mare importanţă pentru cercetători, producători şi beneficiari.

Ea anticipează de obicei celelalte surse de informaţii şi formează foarte adesea o bază corespunzătoare pentru stabilirea oportunităţii unor lucrări de cercetare şi de dezvoltare.

Conţinutul lucrării este bine sistematizat în mai multe table de materii care permit utilizarea uşoară a materialului de informare. Tabla de materii este ordonată în primul rînd pe tipuri de antioxidanţi, apoi pe domenii de utilizare, pe numere de brevete, pe numele companiilor care au înscris brevetele şi în sfîrşit pe numele inventatorilor.

Acest volum este prezentat foarte clar, sistematic, este uşor de consultat de către specialiştii din domeniul industriei petroliere, al materialelor plastice, al elastomerilor şi al produselor alimentare. În lucrare sînt rezumate 247 patente înscrise în S.U.A. între 1972 şi 1975. Antioxidanţii sînt substanţe capabile să reducă viteza de oxidare a unor materiale uşor antioxidabile. Lucrarea nu se referă decît la antioxidanţii propriuzişi şi nu şi la alte substanţe stabilizatoare la acţiunea căldurii, a razelor ultraviolete etc.

Astăzi aditivii sau substanţele auxiliare se introduc în mod curent în prelucrarea materialelor plastice, a elastomerilor, în compoziţia multor produse petroliere, a unsorilor sintetice, a produselor cosmetice. Introducerea lucrării cuprinde descrierea concisă a unor metode de analiză privind comportarea la îmbătrînire artificială a produselor tratate cu antioxidanţi.

În continuare, în prima parte a lucrării antioxidanţii sînt clasificaţi după natura lor, în: fenolici, fenolici conţinînd sulf sau azot în moleculă, aminici şi iminici, triazinici şi cianuraţi, pe bază de fosfor şi de altă natură.

Dintre antioxidanţii fenolici sînt citaţi: derivaţii alcoolilor hidroxibenzilici (esteri sau eteri) care dublează durata de exploatare a foliilor de polipropilenă şi care se utilizează în numeroase alte produse organice (latexuri, ulei de uns etc.); esterii acizilor carboxilici substituiţi cu grupări care conţin fenoli, utilizaţi ca aditivi în numeroase materiale plastice, bisfenolii halogenaţi substituiţi, aducţii fenoli-ciclopentadienă, fenoli cicloalchilaţi, tetrafenoli. Pentru reducerea cantităţii de antioxidanţi folosiţi s-au elaborat amestecuri sinergetice din compuşi fenolici făcînd parte din clase diferite (de exemplu paracrezol şi 2,4-dimetil-6-terţiar-butilfenol). Dintre oxidanţii fenolici conţinînd sulf sînt citaţi: hidroximetiltiofenolii, sulfurile hidroxibenzilice, derivaţii tiometilfenolilor, esterii acizilor hidroxilalcanoici conţinînd atomi de sulf. Diamidele acizilor dicarboxilici ai aminofenolilor, ca, de exemplu, diamidele acizilor oxalic, adipic, sebacic, amidele unor fenoli conţinînd uneori şi sulf în moleculă, hidrazidele şi mai ales imidele fenolice dau numeroase produse utilizate ca antioxidanţi pentru materiale plastice şi folii. Aminele şi iminele, ca, de exemplu, aminele aromate sau alifatice secundare şi terţiare, difenilamina di- şi trisubstituită, derivaţii de difenilnaftilamina, hidroxialchilaminele, fenotiazinele terţiare alchilate, vinilarilaminele, boraţii alcalonaminelor polimerizate şi derivaţii de pirazol sînt antioxidanţi utilizaţi mai ales în uleiurile şi unsorile minerale şi în unele materiale plastice, ca polietilena şi polistirenul. Derivaţii triazinici cu substituienţi fenolici, conţinînd atomi de sulf şi izocianuraţii ca cei derivaţi din hidroxibenzilizocianurat se utilizează mai ales în materiale plastice, latexuri, elastomeri, răşini sintetice.

Din clasa antioxidanţilor conţinînd fosfor face parte o serie de esteri ai acidului fosforic ca, de exemplu: tris(3,5-dihidrocarbil 4-hidroxifenil)fosfatul sau alţi fosfaţi conţinînd grupări tiobisfenolice, fosfaţii ciclici, S-alil şi S-vinil O,S'-dialchilditiofosfaţii, difosfiţii conţinînd bisfenol hidrogenat, polimercaptopolifosfiţii, tiodifosfiţii, derivaţii acidului fosfinic, dintre care sînt menţionaţi mai ales acei cu polioli, fenilfosfine etc. Toţi aceştia se folosesc în prelucrarea elastomerilor, a materialelor plastice dar mai ales în produsele petroliere ca gazolina, benzinele antidetonante, uleiurile minerale şi unsorile consistente.

Mai sînt descrişi tioeteri şi tioesteri, sulfone, sulfoxizi, tiourazoli, derivaţi ai butirolactonei şi ai indanului, imidazoli, compuşii cu bor — în amestecuri sinergetice cu hidroxifenone sau cu salicilaţi.

În partea a doua a lucrării sînt examinate domeniile de utilizare principale. Produsele petroliere sînt acelea în care s-au utilizat încă de foarte mult timp antioxidanţii. Dintre acestea sînt citate gazolinele, uleiurile consistente. În lucrare se arată importanţa studierii complexe a influenţei reciproce pe care o pot avea numeroşii aditivi folosiţi în produsele petroliere în afară de antioxidanţi, ca, de exemplu, aditivii depresanţi, antispumanţi, aditivi detergenţi, inhibitorii de coroziune, modificatorii de viscozitate, pentru a nu-şi diminua sau anula reciproc acţiunea sau pentru a nu genera efecte negative (reacţii secundare).

Antioxidanţii specifici produselor petroliere sînt antioxidanţii fenolici cu conţinut de azot sau sulf (de ex. săruri de guanidină, trialchilfenoli secundari), antioxidanţi cu fosfor în moleculă, complecşi tioorganometalici, amestecuri sinergetice de alchilamine terţiare cu dialchilditiocarbamaţi metalici, de fenoli şi tiobisfenoli substituiţi de fenoli şi sulfuri stanoorganice.

Un capitol separat este consacrat antioxidanţilor pentru noile tipuri de unsori şi fluide sintetice utilizate în exploatarea avioanelor, automobilelor (poliolefine, poliesteri, poliglicoli, siliconi, polifenileteri, fosfaţi). Sînt menţionaţi esteri ai acidului antranilic, aminonaftochinone, compuşi cu fluor, fenotiazine alchilate, compuşi cu bor, oxazolidone substituite, imide ale copolimerilor anhidridei maleice.

În alte capitole sînt arătaţi autooxidanţii şi sistemele de antioxidanţi pentru elastomeri (cu o privire specială pentru antiozonaţi), poliolefine, poliamide, poliuretani, polieteri, policlorură de vinil. Ultimul capitol este consacrat produselor alimentare (în special lipidelor). Produsele utilizate în acest scop sînt netoxice, ca, de exemplu, derivaţii de tocoferol, hidroxianisolul butilat (BHA), hidroxitoluenul butilat (BNT), acidul nordihidroguaiaretic (NDGA) şi propilgalatul (PG). Ca produse mai noi sînt citate fosfaţii acidului izoascorbic, derivaţi de chinone, precum şi extracte din produse naturale ca uleiul din boabe de orez sau din boabele de cafea verde etc.

CORNELIU N. ZAHARIA

Aparatura utilizată în spectrofluorimetrie

D.C. 543.426

The spectrofluorimetric technique uses a complex equipment which has been considerably developed and improved in recent years. The main elements of a spectrofluorimeter are described and the most important progress achieved as concerns this kind of equipment is pointed out. Among the numerous accessories built for spectrofluorimetric purposes, the most widely used are mentioned by the author.

Fenomenul de luminescență, cunoscut de multă vreme, a fost observat fie vizual, fie cu instrumente improvizate. Din 1955, cînd s-a construit primul spectrofluorimetru cu două monocromatoare, spectroscopia de luminescență a beneficiat de apariția unor aparate din ce în ce mai complexe. Cunoașterea realizărilor obținute permite cercetătorului alegerea aparatului și a celor mai potrivite accesorii, pentru rezolvarea problemelor pe care le studiază și obținerea unei imagini clare despre posibilitățile de investigație cu aparatura spectrofluorimetrică existentă.

Pentru aparatele care măsoară intensitatea luminescenței se folosește termenul de „fluorimetru" iar cele care determină timpul de viață al luminescenței se numesc „fluorometre". Spectrofluorimetru (sau spectrometru de fluorescență) este instrumentul care conține în echipamentul său un spectrometru. Aparatele care separă luminescența de viață lungă de fluorescența imediată și măsoară atît intensitatea cît și timpul de viață al luminescenței sînt fosforimetre sau spectrofosforimetre.

Măsurătorile de luminescență sînt făcute pe trei tipuri de aparate: spectrofluorimetre comercializate, spectrofotometre cu accesorii pentru fluorimetrie și aparate construite în scopuri anumite. În prezent sînt utilizate mai frecvent aparatele din prima categorie, în special cele furnizate de firmele American Instrument Company (Aminco), Hitachi, Perkin-Elmer, Zeiss, Beckman, Baird-Atomic, Farrand.

Descrierea și caracterizarea spectrofluorimetrelor

Principalele componente ale unui spectrofluorimetru sînt:

a. Sursa de lumină de putere mare;

b. Monocromatul de excitație și monocromatorul de analiză;

c. Compartimentul pentru probe;

d. Detectorul pentru observarea sau măsurarea luminescenței;

e. Sistemul de măsurare sau înregistrare a semnalelor de la detector.

Diferitele tipuri de instrumente se deosebesc prin gradul în care lungimea de undă și intensitatea luminii de excitație pot fi controlate, gradul în care se selectează lumina de emisie, sensibilitatea și precizia cu care poate fi măsurată emisia de luminescență.

Lumina de excitație și emisie este selectată cu filtre în cazul fluorimetrelor și cu ajutorul monocromatorului la spectrofluorimetre. Acestea din urmă pot ridica spectre de excitație și de emisie dacă fiecare monocromator este cuplat la un motor sincron sau la un servosistem pentru baleiaj automat.

Fluorimetrele cu filtre au avantajul că sînt simple și deci au un preț scăzut, o sensibilitate ridicată, dar o selectivitate mică. Filtrele permit un nivel mare al luminii de excitație și o eficiență crescută a detecției luminii de fluorescență. Aceste aparate sînt folosite frecvent în analizele de rutină. Microscopul de fluorescență poate fi considerat un tip de fluorimetru cu filtre.

În spectrofluorimetrie se lucrează cu surse de lumină foarte intense și detectori sensibili datorită unor pierderi mari de lumină. Din energia sursei de lumină ajunge la monocromator numai o mică parte, care selectează o bandă îngustă de lungimi de undă. Proba absoarbe mai puțin de 1% din fasciculul incident și emite lumina în toate direcțiile. Monocromatorul de analiză culege emisia dintr-o regiune mică din care separă o bandă îngustă ce ajunge, în final, la detector.

Sursa cu arc de xenon, cu puteri între 150 și 500 W, este cea mai utilizată sursă de lumină pentru excitarea probelor luminescente.

Sistemul de monocromatizare reprezintă componenta de bază a unui spectrofluorimetru deoarece stabilește rezoluția energetică a spectrului măsurat și limitează raportul semnalului față de zgomot. Alegerea unui instrument este în mare parte bazată pe caracteristicile monocromatoarelor. Există două tipuri de monocromatoare: cu rețea și cu prismă. Cele două monocromatoare ale unui spectrofluorimetru pot fi identice, cum este cazul aparatelor comercializate care conțin două rețele cu 600 linii/mm, sau diferite, o rețea ca monocromator de excitație și o prismă pentru analiză, la instrumentele formate dintr-un spectrofotometru cu accesorii de fluorimetrie.

Compartimentul pentru probe are o formă diferită în funcție de starea de agregare a probei, de aranjamentul geometric pentru accesul luminii de excitație și direcția de observare a luminii de fluorescență.

Există trei moduri principale de aranjare a cuvelor cu probe lichide pentru determinări spectrofluorimetrice: metoda la unghi drept, metoda frontală și metoda prin transmisie (fig. 1). Aceste metode se deosebesc prin cantitatea de lumină difuzată, lumină parazită și luminescență reziduală de la materialul cuvei care ajunge la fotodetector. De asemenea se deosebesc prin concentrația maximă a substanței luminescente care poate fi observată înainte ca efectul de filtru interior să perturbe relația liniară între intensitatea luminescenței și concentrația probei. Acest efect se manifestă cînd absorbția probei depășește 5% din energia fasciculului de excitație sau luminescență. Alegerea tipului de iluminare depinde de felul probei și de scopul pentru care este examinată.

Toate spectrofluorimetrele moderne sînt echipate cu fotomultiplicatori pentru măsurarea fluorescenței și fosforescenței datorită sensibilității extrem de mari a acestor detectori de lumină.

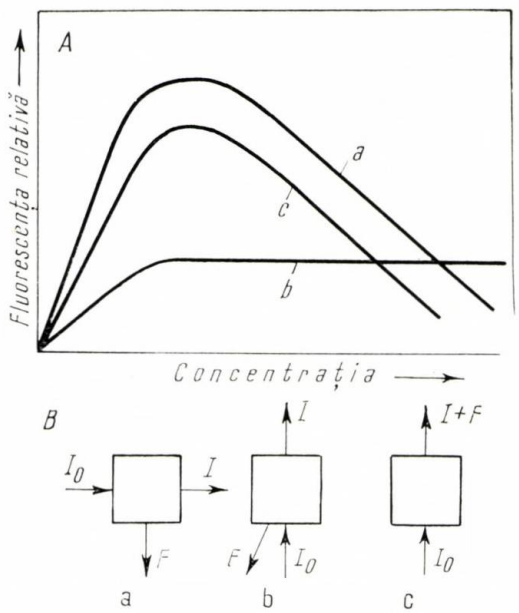


Fig. 1. Efectul concentrației asupra determinărilor de fluorescență (A) pentru diverse moduri de iluminare (B): *a* — metoda la unghi drept; *b* — metoda frontală; *c* — metoda prin transmisie. I_0 — lumina de excitație; *I* — lumina transmisă; *F* — fluorescența.

Cele mai multe spectrofluorimetre au în dotarea lor un înregistrator la care se înscriu automat spectrele de excitație și emisie a fluorescenței, cu un înregistrator X—Y putîndu-se controla și scara lungimilor de undă (abscisa). Pentru evidențierea fenomenelor rapide se folosește un osciloscop în locul înregistratorului cu peniță.

Sensibilitatea instrumentală

La alegerea unui aparat o importanță deosebită trebuie acordată performanțelor acestuia. Ele sînt cuprinse sub denumirea de „sensibilitate instrumentală" care se poate exprima prin echivalentul de concentrație al unei substanțe standard măsurată în condiții corespunzătoare raportului semnal-zgomot minim detectabil.

În general, în materialele de prezentare a aparaturii de fluorescență pentru a arăta sensibilitatea se dă concentrația minimă detectabilă de sulfat de chinină. Un test care indică performanțele aparatului, sensibilitatea și rezoluția, este de a măsura spectrul Raman al unui solvent într-o cuvă de 1 cm. Majoritatea spectrofluorimetrelor pot rezolva banda Raman a ciclohexanului care, la o excitație cu 366 nm (28 571 cm^{-1}), apare la 2 900 cm^{-1} față de λ_{ex}.

Progrese în aparatura spectrofluorimetrică

Determinarea spectrelor corectate

Spectrele de excitație și de emisie măsurate reprezintă o combinație între spectrul adevărat al probei și proprietățile aparatului. Aceasta face ca două aparate să dea spectre diferite pentru aceeași probă și deci practic să nu se poată face o comparație directă între rezultatele obținute în diferite laboratoare. Corecția spectrelor se impune și atunci cînd vrem să stabilim proprietățile intrinseci ale moleculelor cum ar fi eficiența cuantică și timpul de viață.

Spectrele de excitație. Semnalul de ieșire de la fotomultiplicator *P* este direct proporțional cu fluxul total *Q* al fluorescenței emisă de probă și pentru soluții cu absorbție slabă avem

$$P = k\ Q = k\ I_0\ (2{,}3\ \varepsilon\ c\ l)\ \varphi_f$$

unde:

k este constanta aparatului;
I_0 — intensitatea fasciculului de excitație;
ε — coeficientul molar de absorbție al probei;
c — concentrația probei;
l — lungimea drumului optic;
φ_f — eficiența cuantică a fluorescenței. Pentru o soluție de concentrație dată și o anumită cuvă avem

$$P \sim I_0\ \varepsilon\ \varphi_f$$

Primul aparat care a înregistrat automat spectrele de excitație corectate a fost construit de Parker în 1958. Acesta folosește un numărător de cuante cu ecran fluorescent (fig. 2). Pentru orice lungime de undă a lui M_1 avem

$$P_2 \sim I_0$$
$$P_1 \sim I_0\ \varepsilon\ \varphi_f$$

Înregistratorul măsoară raportul

$$\frac{P_1}{P_2} \sim \varepsilon\varphi_f$$

adică spectrul de excitație adevărat.

Spectrele de emisie. Notînd prin *Q* numărul total de cuante emise în unitatea de timp atunci $dQ/d\bar{\nu}$ reprezintă intensitatea emisiei la un număr de undă $\bar{\nu}$, iar $dQ/d\bar{\nu}$ în funcție de $\bar{\nu}$ este spectrul de emisie a luminescenței adevărat. Acest spectru se obține din spectrul necorectat, înregistrat la aparat, ținînd cont de trei factori: eficiența cuantică a fotomultiplicatorului, lărgimea de bandă a monocromatorului și factorul de transmisie.

Au fost construite cîteva aparate care înregistrează direct spectre de emisie corectate care folosesc: o cămă mecanică sau electrică cuplată la sistemul de baleiaj al lungimilor de undă, variația fantelor monocromatorului, variația sensibilității detectorului, cuplarea la un calculator. Sistemul de corecție automată a lui Hamilton [1] este prezentat în figura 3. Fascicolul de lumină de la o sursă după ce este separat de un filtru trece printr-un întrerupător. Emisia de fluorescență a probei este analizată de un monocromator și un fotomultiplicator. Ieșirea de la fotodetector este ampli-

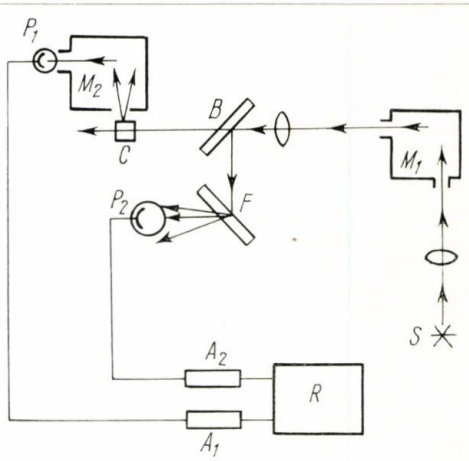


Fig. 2. Schema de principiu a unui spectrofluori metru care înregistrează spectre de excitație corectate: *S* — sursa de lumină; M_1, M_2 — monocromatoare; *B* — placă de silice; *F* — numărător de cuante; P_1, P_2 — fotomultiplicatori; *C* — proba; A_1, A_2 — amplificatoare; *R* — înregistrator.

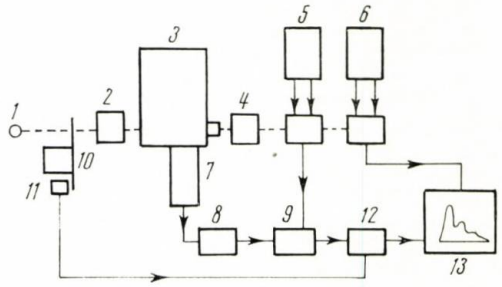


Fig. 3. Schema bloc a sistemului Hamilton de înregistrare directă a spectrelor de emisie a fluorescenței corectate:

1 — sursa de lumină; *2* — proba; *3* — monocromatorul de analiză; *4* — motor; *5*, *6* — funcții caracteristice; *7* — fotomultiplicator; *8* — amplificator; *9* — servo-multiplicator; *10* — întrerupător al luminii de excitație; *11* — sistem lampă-fototranzistor; *12* — detector de fază; *13* — înregistrator X — Y [1].

ficată și multiplicată cu funcția de corecție a sensibilității. Acest semnal ajunge la un detector de fază al cărui semnal de referință vine de la un sistem lampă-fototranzistor montat pe întrerupătorul sursei de lumină. Semnalul detectat merge la un înregistrator X—Y. În prezent o serie de firme comercializează accesorii pentru corecția automată a spectrelor de excitație și emisie. Un astfel de accesoriu se găsește la spectrofotometrul de fluorescență MPF—2A al firmei Perkin-Elmer. Performanțele de corecție ale acestui aparat pot fi ilustrate prin spectrul de excitație al riboflavinei (fig. 4).

Aparate cu sursă de laser

Aparatele care utilizează sursă de laser au o construcție diferită de cea a spectrofluorimetrelor obișnuite. Tehnica de studiu a fluorescenței cu sursă de laser a fost dată de Abella [2].

În general, cercetările de fluorescență cu lasere sînt făcute pe substanțe în stare gazoasă sau solidă prin popularea nivelelor vibraționale (fluorescență în infraroșu) sau prin absorbție bifotonică [3, 4]. Alte aplicații sînt raportate pentru fluorescența observată în urma dezexcitării $S_2 \rightarrow S_0$ ca rezultat al absorbției $S_1 \rightarrow S_2$ [5]. Lasere de putere mare se utilizează pentru a excita fosforescența și fluorescența întîrziată prin absorbție directă singlet-triplet [6].

Spectrofluorimetre cu două fascicule

Spectrofluorimetrele obișnuite sînt instrumente cu un fascicol și nu sînt compensate pentru parametrii instrumentali cum ar fi distribuția energiei în spectrul sursei de lumină, transmisia sistemului optic sau răspunsul la fotodetector. Aceasta face ca spectrele de excitație și emisie înregistrate să nu fie cele adevărate. Spectrele corectate pentru parametrii instrumentali pot fi înregistrate cu spectrofluorimetre compensatoare care sînt aparate cu două fascicule.

Spectrofluorimetrul cu un fascicul poate fi transformat într-un aparat cu două fascicule dacă se adaptează o lamă semitransparentă pentru despicarea fasciculului de lumină și se atașează un al doilea fotomultiplicator. Instrumente cu două fascicule se obțin și de la spectrofotometre cu fascicul dublu care au accesorii pentru fluorescență. Astfel există accesoriu pentru fluorimetrie cu fascicul dublu la spectrofotometrul înregistrator MPS-50L Shimadzu.

Aparatele cu două fascicule permit o serie de aplicații noi în acest domeniu: spectrofluorimetria de diferență și cea derivativă (sau diferențială). Pînă în prezent s-au obținut spectre derivative (spectre ale primei derivate) numai pentru absorbție [7]. În spectrofluorimetria de diferență se realizează o scădere a unui spectru din altul și se obține un spectru de diferență. Principiul de funcționare al acestui instrument constă din măsurarea diferenței de fluorescență la două probe așezate pe două ramuri simetrice ale opticii aparatului [8]. Spectrele de fluorescență de diferență prezintă, de obicei, o regiune pozitivă care indică o deplasare a spectrului de emisie și o regiune negativă indicînd o stingere a intensității fluorescenței.

Utilizarea calculatoarelor

În spectrofluorimetrie prelucrarea automată a datelor este folosită pe o scară din ce în ce mai mare, dezvoltîndu-se pe două direcții: folosirea unor unități de calcul proprii, de capacitate mică, încorporate sau atașate la aparat și cuplarea spectrofluorimetrului la un calculator de capacitate mare aflat într-un centru de calculatoare.

În funcție de scopul urmărit, determinările spectrofluorimetrice pot fi date (afișate) sub formă analogă sau numerică [9, 10]. Astfel, la măsurători de intensitate a emisiei de fluorescență pentru determinări de concentrație este avantajos a obține datele sub formă digitală (numerică), iar atunci cînd este necesar a examina spectrele de absorbție, excitație și emisie, prezentarea sub forma unor curbe (metoda analogică) este preferată unor tabele care dau lungimile de undă și valorile intensităților de emisie. Pentru calculul ulterior al rezultatelor obținute de la aparat este necesară trecerea datelor într-o formă adecvată unității de calcul căreia se adresează. La calculatoarele analogice semnalele de la

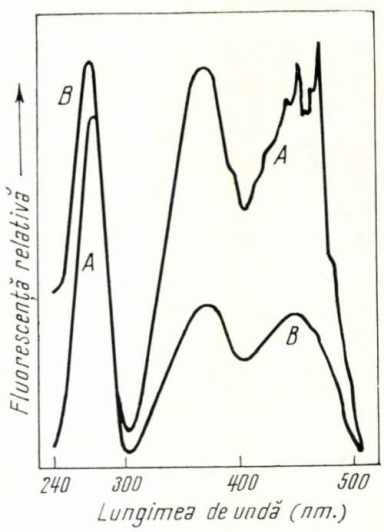


Fig. 4. Spectrul de excitație a fluorescenței pentru riboflavină obținut cu aparatul MPF-2A:
A — spectrul necorectat; *B* — spectrul corectat; $\lambda_{e\,n} = 520$ nm.

fotomultiplicator pot fi introduse direct pentru prelucrare, în timp ce cuplarea la un calculator numeric necesită transformarea analog-digitală.

Calculatoarele sînt utilizate pentru corecția spectrelor, publicîndu-se o serie de programe în acest scop [11], pentru calculul eficienței cuantice, a distribuției unghiulare a gradului de polarizare a fluorescenței [12] etc. Măsurătorile digitalizate de la aparat și alte date despre experiment pot fi codificate și transmise la centrul de calculatoare unde sînt înregistrate magnetic, transpuse în Fortran și prelucrate [13]. Analiza completă prin fluorescență a unor amestecuri de substanțe poate fi făcută la un calculator după metoda propusă de Weber la studiul unor amestecuri de două componente prin utilizarea calculului matricial [14].

Accesorii pentru spectrofluorimetrie

Pentru măsurarea intensității fasciculului de lumină se folosesc: numărătorul de cuante cu ecran fluorescent, actinometre chimice și termopile.

Numărătorul de cuante cu ecran fluorescent este un accesoriu întrebuințat pentru înregistrarea directă a spectrelor de excitație corectate și pentru compensarea fluctuațiilor date de sursa de lumină. Actinometria chimică se bazează pe determinarea cantitativă a schimbărilor fotochimice la unele substanțe. Hatchard și Parker au dezvoltat actinometrul cu ferioxalat care lucrează între 250 nm și 600 nm, fiind unul dintre cele mai utilizate în domeniul spectrofluorimetriei. Termopilele sînt utile pentru a extinde calibrarea la lungimi de undă mai mari de 500 nm.

Eliminarea efectului de filtru interior, care apare frecvent la studiul soluțiilor concentrate, se poate face prin determinări fluorimetrice în straturi subțiri de 10—1000 μm realizate cu un dispozitiv special [15].

În fosforimetrie se folosesc două tipuri de întrerupătoare. Fosforoscopul Becquerel constă din două discuri montate cu fantele decalate pe un ax. Proba se pune între cele două discuri. Al doilea tip este format dintr-un cilindru cu o deschidere care servește atît la iluminarea probei, aflată în interior, cît și la observarea emisiei în perioada de întuneric. Au fost realizate diferite variante de fosforoscoape fie cu un disc, fie prin combinarea unui disc cu o cutie cilindrică. Limita practică a observațiilor cu un fosforoscop este 10^{-3}s. Un spectrofluorimetru poate fi transformat într-un instrument de măsurare a luminescenței de viață lungă (spectrofosforimetru) dacă este echipat cu două discuri întrerupătoare [16].

În spectrofluorimetrie accesoriile necesare determinărilor de polarizare constau din dispozitive de măsurare a gradului de polarizare. Acestea sînt prisme Nicol, Glan-Thompson, Rochon sau filme polarizante (polaroizi) aflate în monturi care permit o poziționare precisă a lor.

Cromatogramele și electroforegramele pe hîrtie pot fi citite la un spectrofluorimetru cu ajutorul unui accesoriu, bazat pe metoda lui S t a h l [17], care realizează un baleiaj continuu al probei în dreptul fasciculului de excitație.

Utilizarea combinată a tehnicii fluorimetrice și a microscopiei permite investigarea unor obiecte foarte mici (celule vii). Aparatele folosite în acest scop se numesc microspectrofluorimetre.

În ultimul timp au fost realizate o serie de accesorii noi care extind aria utilizării tehnicii spectrofluorimetrice. Emisia de fluorescență în medii cu absorbție foarte slabă poate fi măsurată într-o cuvă sferică integratoare [18]. Măsurarea fluorescenței inițiate de reacții enzimatice stă la baza unei metode fluorimetrice de determinare pe suprafețe semisolide [19]. Tehnica de reflexie multiplă internă este extinsă și la spectrometria de fluorescență folosind ca accesorii plăci subțiri speciale prin care se propagă lumina de excitație și emisie [20].

Domeniul accesoriilor pentru spectrofluorimetrie este foarte vast, el fiind permanent dezvoltat de necesitățile rezolvării unor probleme care implică determinări de luminescență.

Bibliografie

1. H a m i l t o n, T. D. S., J. Sci. Instr., **43**, 1966, p. 49.
2. A b e l l a, I. D., Phys. Rev. Letters, **9**, 1962, p. 453.
3. J o n e s, W. J., Quart. Rev., **23**, 1969, p. 73.
4. J a s e j a, T. S., P a r k a s h, V. și D h e e r, M. K., J. Appl. Phys., **40**, 1969, p. 1 882.
5. H a r r i s o n, R. G., K e y, P. Y. și L i t t l e, V. I., J. Phys.,3D, 1970, p. 758.
6. T e r e n i n, A., K o b y s h e v, G. și L i a l i n, G., Photochem. and Photobiol., **5**, 1966, p. 689.
7. S h i b a t a, S., F u r u k a w a, M. și G o t o, K., Analyt. Chim. Acta, **65**, 1973, p. 49.
8. B a b l o u z i a n, B., G r o u r k e, M. și F a s m a n, G. D.,J. Biol. Chem., **245**, 1970, p. 2 081.
9. P a r k e r, R. A. și P a r d u e, H. L., Analyt. Chem., **44**, 1972, p. 1 662.
10. F i t z g e r a l d, J. M., Fluorescence News, **7**, 1973, p. 1.
11. B y r o m, P. și H u d s o n, J. B., Talanta, **15**, 1968, p. 714.
12. M c G r a w, G. E., Polym. Sci. Technol., **1**, 1973, p. 97.
13. K r u g, W., D a g g e t t, N., D a v i s, R. N. și P e r k i n s, F. Rev. Sci. Instr., **40**, 1969, p. 1 606.
14. W e b e r, G., Nature, **190**, 1961, p. 27.
15. T e a l e, F. W. J., J. Sci. Instr. (Ser. 2), **2**, 1969, p. 533.
16. L a n g e l a a r, J., d e V r i e s, G. A. și B e b e l a a r, D. J. Sci. Instr. (Ser. 2), **2**, 1969, p. 149.
17. S t a h l, E., Proc. Soc. Analyt. Chem., **1**, 1964, p. 121.
18. K e t s k e m e t y, I. și K o z m a, L., Acta Phys. Hung., **29**, 1970, p. 331.
19. G u i l b a u l t, G. G. și Z i m m e r m a n, R. L., Analyt. Letters, **3**, 1970, p. 133.
20. H a r r i c k, N. J. și L o e b, G. I., Analyt. Chem., **45**, 1973, p. 687.

* * *

brevete

ULEI LUBRIFIANT DE PRESIUNE EXTREMĂ PENTRU SOLICITĂRI MECANICE FOARTE MARI

BREVET R.S.R. NR. 55.804

Invenția se referă la un ulei lubrifiant de presiune extremă pentru solicitări mecanice foarte mari, destinat ungerii angrenajelor care funcționează cu solicitări specifice de peste 60 000 kg/cm^2 și în condiții de șocuri mecanice provocate de porniri și opriri repetate și la temperaturi de pînă la 100 °C.

Conform invenției, uleiul este constituit din 90—96% gr. ulei mineral de viscozitate convenabilă; 4—10% gr. naftenat de plumb sulfurizat; 2—3% gr. sulfonat de bariu conținînd circa 4% Ba; 0,1—0,2% poliizobutilenă cu greutate moleculară de 80 000—100 000 și 0,002% gr. antispumant.

Prin folosirea uleiului, se prelungește durata de funcționare a mașinilor grele din industria metalurgică, chimică etc., micșorînd cheltuielile de întreținere a acestora. Datorită compoziției, se pot obține produse la un preț de cost mai scăzut decît al altor uleiuri cu aplicații similare.

Dosar nr. 63.581
Data înregistrării: 08.06.1970
Data publicării: 25.09.1973

Int. Cl.: C 10 m 1/08
Cl.: 23 c, 1/01
C.Z.U.: 66.063.6

Autori:
Ing. Const. Dobrescu
Ing. Marin Ilisei
Ing. Vasile Constantinescu
Ing. Toma Dumitru
Ing. Cezar Ionescu

Titular:
Institutul de cercetări și proiectări rafinării și petrochimie — Ploiești

COMPOZIȚII PESTICIDE CU VOLUM ULTRAREDUS

BREVET R.S.R. NR. 57.686

Invenția se referă la noi compoziții insecticide sub formă de volum ultraredus, nefitotoxice, cu eficacitate biologică ridicată.

Compozițiile insecticide cu volum ultraredus sînt constituite dintr-o substanță activă (lindan) cu un solvent mixt — ulei mineral de tip parafinic cu un conținut redus de hidrocarburi aromatice, xilen sau toluen și acetonă.

Compozițiile preferate conțin 10—20% gr. lindan, 10—20% gr. xilen sau toluen, 5—15% gr. acetonă, și 45—60% gr. ulei mineral; sau 10—13% gr. lindan, 40—50% gr. xilen sau toluen și 40—47% gr. motorină.

Avantajele compozițiilor, conform invenției, sînt următoarele:

— permit utilizarea unor solvenți accesibili;
— măresc stabilitatea sistemului lichid monofazic nevolatil prin utilizarea drept componentă majoră a uleiului mineral;
— au viscozitate redusă;
— permit utilizarea unei aparaturi convenționale pentru stropire;
— au eficacitate foarte bună.

Dosar nr. 72.529
Data înregistrării: 16.10.1972
Data publicării: 30.10.1974

Int. Cl.: A 01 n 9/00
Cl.: 45 l, 9/00
C.Z.U.: 632.951

Autori:
Chim. G. Popescu
Chim. M. Radu
Ing. T. Baicu
Ing. M. Nădejde

Titular:
Combinatul chimic — Rm. Vîlcea

COMPOZIȚII INSECTICIDE DITIOFOSFORICE CU VOLUM ULTRAREDUS

BREVET R.S.R. NR. 57.267

Invenția se referă la compoziții insecticide ditiofosforice sub formă de lichide monofazice, cu volum ultraredus. Compozițiile sînt constituite din 60—95% gr. substanță activă, de 0,0-dimetil-S-(N-metilcarbamoilmetil)-ditiofosfat (dimetoat) tehnic de puritate 75% și un solvent constînd din unul sau doi compuși aleși din grupa constituită din 14—30% alcool izopropilic sau alcool izooctilic, 5—20% poliglicoli cu greutate moleculară 150—300, 7—9% xilen sau toluen.

Compoziții preferate: 70—83% dimetoat tehnic + 30% alcool izopropilic sau izooctilic + 8,5% xilen; 62% dimetoat tehnic + 38% poliglicol; 66% dimetoat tehnic + 19,5% poliglicol + 14,5% alcool izooctilic; 92,5—93% dimetoat tehnic + 7—7,5% xilen sau toluen.

Avantaje: permit aplicarea unui volum de produs foarte mic la hectar (economie de timp, ambalaj, oameni, mijloace de muncă), sînt stabile la temperaturi scăzute, posedă o etalare bună pe frunze și au o volatilitate foarte scăzută.

Dosar nr. 72553
Data înregistrării: 18.10.1972
Data publicării: 16.10.1974

Int. cl.: A 01 n 9/36
Cl.: 45 1, 9/36
C.Z.U.: 632.951

Autori:
Chim. Minodora Radu
Ing. Tudorel Baicu
Chim. Georgeta Popescu
Ing. Mihai Nădejde
Fiz. Mircea Marinescu

Titular:
Întreprinderea chimică „Sinteza" — Oradea

ANA ŞERBĂNESCU
GHEORGHE BĂNĂŢEANU
TAMARA FEDIN
SANDA BADEA

Cercetarea şi determinarea microcantităţilor de metale din păcuri şi cocsuri de petrol prin spectrofotometria de absorbţie atomică şi prin spectrofotometria de emisie în flacără

D.C. 543.42.062: 543.423: 546.3/.8: 665.6

The microquantities of ten metals from eleven coke samples of crude oils and tars were investigated and determined by methode of high sensitivity: Cu, Fe, Mg and Li by atomic absorption spectrophotometric analysis; Na, K, Ca, Sr, Ba and Ni by flame emission photometry. At the same time were carried ourt a compraison concerning the accuracy of the methods of analysis, as well as between the results obtained by mentionned methods and the results obtained by electronic absorption spectrophotometric method. For the determination of each metal were established the useful range of the micro concentrations and were drawn the calitbration curves, then were determined the contents in p.p.m. of the mineral residue and of the petroleum product as such. Na and Fe one accumulate the most in tars, but particularly in cokes in quantity of hundreds of p.p.m., that is in order: Na, Fe, Ca, Ba, Ni, Mg, K, Sr, Cu, but Li very few (of the order of tenthe of p.p.m.).

Cercetarea cantităţilor mici de metale din ţiţei şi din derivatele sale a constituit în ultimul timp în străinătate şi în ţara noastră [1], obiectul mai multor lucrări, încadrîndu-se într-un domeniu actual de cercetare şi studiu, îndeosebi datorită acţiunii dăunătoare a acestor componenţi în cursul prelucrării ţiţeiurilor şi a folosirii derivatelor lor. Datele analitice exacte asupra conţinutului componenţilor anorganici uşurează adesea alegerea şi pregătirea materiilor prime folosite în unele procese din domeniul tehnologiei petrolului. Astfel, cracarea catalitică are un rol important în procesele de prelucrarea produselor petroliere şi printre factorii care contribuie în timp la inactivarea catalizatorilor utilizaţi se află şi microdepunerile de elemente metalice, care provin din produsul petrolier supus operaţiei de cracare catalitică. De asemenea este important de cunoscut microcantităţile de metale din petrolurile reziduale folosite drept combustibil, în cuptoare şi turbine cu gaz, pentru adaosul unor agenţi anticorosivi, corespunzător cu conţinutul de metale. Interesează şi conţinutul de impurităţi metalice din cocsurile petroliere care se folosesc în industria electrochimică. De fapt determinarea microcantităţilor şi a urmelor elementelor este una dintre cele mai importante cerinţe actuale ale analizei chimice. De aceea a devenit necesar să se ext ndă limitele inferioare ale determinărilor, punîndu-se probleme de sensibilitate. Astfel, în ultimii ani s-au dezvoltat noi tehnici şi metode, ca, de exemplu, spectrofotometria de absorbţie atomică, metodă de o mare sensibilitate.

În literatura de specialitate în general au fost descrise puţine procedee pentru determinarea microcantităţilor de metale din ţiţeiuri şi produse petroliere implicînd spectrofotometria de absorbţie atomică [2—11]. Menţionăm determinarea, în uleiul de uns sau în uleiurile de motoare [2, 3], a plumbului în gazolină, a nichelului, a fierului şi a cuprului în ţiţei, sau a urmelor acestora în stocurile pentru cracarea catalitică [3, 6, 7]. În uleiuri, prin aceeaşi metodă, s-a determinat vanadiul cu limita de detecţie 0,05 p.p.m. V (lucrîndu-se prin metoda adaosului) [5, 8, 9]. De asemenea nichelul s-a determinat prin spectroscopie de absorbţie atomică în ţiţei şi combustibil rezidual şi prin excitare în curent de argon ceea ce a permis determinarea unor concentraţii extrem de mici de $8{,}4.10^{-10}$, respectiv 4.10^{-9} g Ni [10] din catalizatori s-a determinat fierul, zincul şi cromul [11].

În lucrarea de faţă s-a urmărit determinarea cantitativă a conţinutului unor metale ca, de exemplu, cuprul, fierul, magneziul şi litiul din păcuri şi cocsuri de petrol prin analiza spectrofotometrică de absorbţie atomică. De asemenea s-a folosit metoda fotometrică de emisie în flacără pentru determinarea metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase (sodiul, potasiul, calciul, stronţiul, bariul) precum şi a nichelului. Totodată s-a urmărit efectuarea unei comparaţii, în legătură cu precizia metodelor de analiză, între rezultatele determinărilor microcantităţilor de metale din produse petroliere prin cele două metode folosite în această lucrare şi prin metoda spectrofotometrică de absorbţie electronică folosită în lucrări anterioare [1, 12, 13].

Posibilitatea determinării prin analiza fotometrică de emisie în flacără a anumitor metale, în special a metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase, precum şi a unor elemente ca sulf, fosfor, halogeni etc., a fost studiată în ultimii ani de mai mulţi cercetători [14, 15].

Recent s-a constatat că atunci cînd proba este închisă în cavitatea catodică a unei sonde introdusă în flacără se obţine o emisie prelungită. Aceasta dă o mult mai mare sensibilitate decît tehnicile obişnuite, în care proba este numai pulverizată în flacără. De asemenea este necesară numai o foarte mică parte din probă, putîndu-se determina cantităţi sub 10^{-9} g, asigurîndu-se o precizie în jur de 3%. Astfel, prin această metodă, spectrofotometrică de absorbţie atomică, s-a făcut posibilă lărgirea domeniului de elemente ce pot fi determinate (aplicîndu-se la majoritatea elementelor) faţă de fotometria în flacără, iar proba poate fi pretratată chimic ori de cîte ori este nevoie.

În metoda spectrofotometrică de absorbţie atomică, atomii substanţei cercetate, aflaţi în flacără, sînt excitaţi prin energia unei surse de radiaţie avînd o frecvenţă egală cu frecvenţa liniei de rezonanţă a atomilor respectivi. Sursa de radiaţie

Tabelul 1

	Cupru	Fier	Magneziu	Litiu
Lungimea de undă, nm	324,7	248,3	285,2	670,7
Fanta spectrală, mm	0,2	0,24	0,2	0,2
S-au folosit:				
presiune aer, kg/cm^2	2,1	2,1	2,1	2,1
presiune acetilenă, kg/cm^2	0,7	0,7	0,7	0,7
debit aer, l/min.	5,5	5,5	5,5	5,5
debit acetilenă, l/min.	1,0	1,0	1,0	1,0
arzător cu flacără lamelară de 10 cm. lungime.				

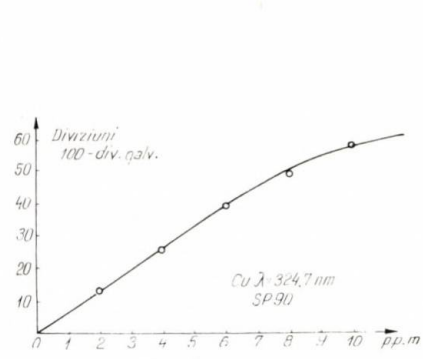


Fig. 1.

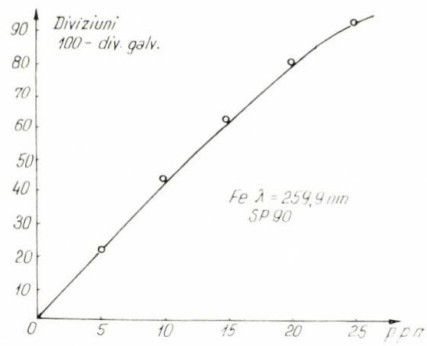


Fig. 2.

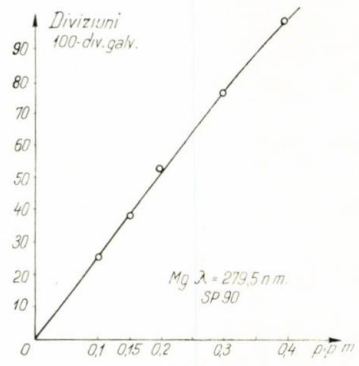


Fig. 3.

este o lampă cu catod scobit confecționat din elementul de determinat. Ea emite intensitate luminoasă la o anumită lungime de undă, de rezonanță pentru elementul respectiv. Această lungime de undă, respectiv frecvență, este absorbită (la rezonanță) și, ca urmare, scade intensitatea radiației care străbate flacăra. O substanță emite acele radiații pe care ea însăși este în stare să le absoarbă în condiții similare de presiune și temperatură (legea Kirchoff). Absorbanța atomilor în flacără este proporțională cu concentrația atomilor vaporizați, aflați în stare fundamentală, fiind independentă de temperatura flacării. Lumina neabsorbită trece apoi prin monocromator și fotomultiplicator la galvanometru, unde se fac citirile de absorbanță sau transmitanță. Domeniul de lucru al celulelor fotoelectrice este cuprins între 200 și 800 nm.

Să considerăm că radiația incidentă pe flacără are frecvența $\nu = (E_n - E_o)/h$ și intensitatea I_0. Intensitatea sa după ce a traversat în flacără un strat de atomi vaporizați de grosime Δx este I, determinată de legea Lambert — Beer: $I = I_0 e^{-K \cdot \Delta x}$. Absorbția în funcție de concentrația atomilor vaporizați se poate obține luînd valoarea lui K după relația lui Boltzman—Einstein: $K = N_0 A_{no} \frac{\Pi e^2}{m.c.}$. Intensitatea radiației absorbite este: $I_{abs.} = I_0 - I = I_0 (1 - e^{-K \cdot \Delta x})$. Dezvoltînd în serie expresia din pranteză și înlocuind pe K cu valoarea sa, se obține: $I_{abs.} = I_0 . N_0 . A_{n0} . \Delta x \frac{\Pi e^2}{m.c.}$, ecuație ce exprimă relația de bază pentru determinările cantitative în spectrofotometria de absorbție atomică. Ea arată că intensitatea absorbită este proporțională cu numărul atomilor prezenți (N_0) și cu grosimea stratului absorbant (Δx); A_{n0} este coeficientul de proporționalitate al lui Einstein; e este sarcina electronului; m masa lui; iar c este viteza luminii.

Spectrofotometria de absorbție atomică se caracterizează prin interferențele cele mai reduse comparativ cu metode similare ca fotocolorimetria și spectrofotometria de emisie în flacără. În absorbția atomică interferențele spectrale practic nu există, rămîn numai cele chimice, care se manifestă prin formare de compuși stabili ca oxizi, fosfați, silicați.

În flamfotometria de emisie situația este mai complicată, deoarece există interferențe spectrale și de matrice (interferențe reciproce ale elementelor existente în probă). Pentru îndepărtarea erorilor ce se introduc astfel, există unele metode care le pot elimina: pregătirea etaloanelor astfel încît să conțină toate elementele din probă, pentru ca gradul de interferență să fie același; folosirea soluției tampon de radiație; folosirea metodei adaosului (metoda adiției); eliminarea elementului interferent; extracția elementului solicitat sau folosirea unor flăcări mai reci în ipoteza că interferențele se datoresc unor efecte de ionizare [16—18].

Partea experimentală

Spectrofotometria de absorbție atomică

Aparatura folosită pentru determinarea Cu, Fe, Mg, Li a fost spectrofotometrul de absorbție atomică „Unicam SP-90" prevăzut cu lămpi tip Hallow cu catod concav, confecționat din elementul ce se determină.

Condițiile experimentale sînt date în tabelul 1. S-a lucrat cu flacără de acetilenă — aer (2300°C). Măsurătorile s-au executat la cea mai potrivită linie de absorbție, fotometrîndu-se liniile spectrale din tabel.

Probele de analizat. Reziduul mineral al păcurilor și al cocsurilor de petrol cercetate s-a trecut în soluție prin dezagregare umedă cu acizi; s-a folosit acid clorhidric, apoi amestec Lunge. După aceasta dezagregarea s-a continuat din nou cu acid clorhidric, evaporîndu-se la sec de fiecare dată. După dezagregare și evaporarea acizilor, s-au adus sărurile în soluție apoasă (cu apă distilată controlată pe aparat), trecîndu-se prin filtrare în baloane cotate de 50 cm^3. Pentru fiecare din păcurile și cocsurile cercetate s-au dezagregat cîte două probe paralele de cîte 0,1 g, care apoi s-au analizat de două sau trei ori făcîndu-se apoi media determinărilor. Determinarea propriu zisă pe aparat constă din pulverizarea probei de analizat sub formă de soluție și de asemenea pulverizarea soluțiilor etalon pentru ridicarea curbei de calibrare.

Curbele de calibrare s-au construit pentru $^{0,1}_{1}$Cu, $^{0,5}_{5}$Fe, $^{0,015}_{0,09}$Mg și $^{0,0001}_{0,03}$Lu. Cifrele notate sus lîngă simbolurile elementelor reprezintă detecția limită, iar cele notate jos reprezintă concentrația întrebuințată; toate sînt date în p.p.m. Rezultă din aceste cifre că se pot determina urme din elementele cercetate, de ordinul zecimilor de p.p.m. pentru Mg și Li și de ordinul unităților de p.p.m. pentru Cu și Fe. Se observă același lucru din curbele de calibrare și din tabelul 3 cu rezultatele tuturor determinărilor.

Tabelul 2

Elementul	nm	Potențial excitare, eV	Condiții					Natura liniei spectrale
			fanta, mm	amplificare	galvanometru	aer, psi	acetilenă, cm	
Na	589	2,10	0,03	2/1	8/3	22	8	rezonanță
K	766,4	1,61	0,03	3/1	8/4	28	12	rezonanță
Ca	422,6	2,93	0,03	2/9	7/8	24	12,5	rezonanță
Sr	445	2,69	0,03	3/2	7/8	28	12,5	rezonanță
Ba	493,4	7,7	0,03	3/4	6/5	28	12	de ion
Ba	553,6	2,24	—	—	—	—	—	rezonanță
Ni	232,0	3,65	0,03	3/1	8/1	28	12	rezonanță

Tabelul 3

DETERMINAREA PRIN SPECTROFOTOMETRIE DE ABSORBȚIE ATOMICĂ A CONȚINUTULUI DE Cu, Fe, Mg și Li DIN COCSURI DE PETROL ȘI DIN PĂCURI

Nr. probei	Denumirea probei	Proveniența produsului petrolier	Reziduu mineral %	Cu (direct din proba 0,1 g/50 cm³)				Fe (diluat proba 1/100)				Mg (diluat proba 1/100)				Li (direct din proba 0,1 g/50 cm³)			
				diviziuni	p.p.m. pe curbă	% gr. în reziduu	p.p.m. în prod. petrol.	diviziuni	p.p.m. pe curbă	% gr. în reziduu	p.p.m. în prod. petrol.	diviziuni	p.p.m. pe curbă	% gr. în reziduu	p.p.m. în prod. petrol.	diviziuni	p.p.m. pe curbă	% gr. în reziduu	p.p.m. în prod. petrol.
I	Cocs uleios parafinos	Raf. 5 Ploiești 1 parte țiței Muntenia + 1 parte țiței Oltenia	0,502	2 86 2′ 85	2,2 2,4	0,11 0,12	5,8	87 90	3,0 2,2	15,0 11,0	652,6	55 57	0,175 0,170	0,875 0,850	43,3	98 97	0,06 0,08	0,003 0,004	0,18
II	Cocs uleios parafinos	Raf. 1 Ploiești 3 părți țiței Muntenia + 1 parte țiței Oltenia	0,361	5 80 5′ 81	3,1 3,0	0,155 0,15	5,52	86 88	3,25 2,75	16,25 13,20	476,5	35 35	0,25 0,25	1,25 1,25	45,0	95 95	0,12 0,12	0,006 0,006	0,22
X	Cocs uleios parafinos	Raf. Brazi, țițeiuri uleioase Videle și S. Cartojani + parafinoase Ciurești	0,526	9 89 9′ 89	1,7 1,7	0,085 0,085	4,47	92 92	1,75 1,75	8,75 8,75	460,3	50 49	0,198 0,20	0,99 1,0	52,6	97 97	0,08 0,08	0,004 0,004	0,21
IX	Cocs parafinos	Raf. Brazi, țițeiuri Bușteni și Ciurești	0,592	1 85 1′ 86	2,4 2,2	0,12 0,11	6,8	92 88	1,75 2,75	8,75 13,20	649,7	48 46	0,20 0,21	1,0 1,05	59,0	95 95	0,12 0,12	0,006 0,006	0,36
VIII	Păcură parafinoasă	Raf. Brazi, țițeiuri Bușteni și Ciurești	0,085	11 85	2,3	0,115	0,98	96	1,0	5,0	42,5	60	0,152	0,76	6,5	91	0,22	0,011	0,09
VII	Păcură parafinoasă pt. congel. +36°C	Raf. 2 Ploiești, țiței de Boldești	0,078	3 90 3′ 90	1,6 1,6	0,08 0,08	0,62	93 97	2,0 0,75	10,0 3,75	78,0	69 69	0,125 0,125	0,625 0,625	4,9	96 96	0,1 0,1	0,005 0,005	0,04
VI	Păcură uleioasă pt. congel. +14°C	Rafinăria 2 Ploiești, țiței Oltenia 35% + Bojeasca 40% + Bușteni 12% + Tintea 13%	0,098	4 87 4′ 87	2,0 2,0	0,10 0,10	0,98	95 87	0,125 3,0	6,2 15,0	6,07	62 62	0,15 0,15	0,75 0,75	7,4	92	0,2	0,01	0,10
IV	Păcuri pt. congel. + 10°C	Raf. 1 Ploiești țițeiuri uleioase și parafinoase	0,093	10 88	1,9	0,095	0,89	97	0,75	3,75	35,0	61	0,15	0,75	7,0	92	0,2	0,01	0,09
III	Păcură cracată	Raf. 1 Ploiești amestec de țițeiuri	0,138	6 87 6′ 87	2,0 2,0	0,10 0,10	1,38	96 98	1,0 0,5	5,0 2,5	69,0	64 66	0,145 0,142	0,72 0,71	9,9	91 92	0,22 0,20	0,011 0,010	0,14
V	Păcură cracată	Raf. 2 Ploiești amestec de țițeiuri	0,160	7 81 7′ 79	3,0 3,2	0,15 0,16	2,48	96,5	0,75	3,75	60,0	69 62	0,125 0,15	0,625 0,75	12,8	95 92	0,12 0,20	0,006 0,01	0,13
IX	Păcură cracată	Raf. 8 Dărmănești amestec țițeiuri	0,146	8 95 8′ 94	0,8 0,9	0,04 0,045	0,62	5/25 70 5/25 71	7,0 6,75	17,5 16,87	250,8	66 67	0,142 0,14	0,71 0,70	10,3	94 94	0,17 0,17	0,0085 0,0085	0,12

Tabelul 4

DETERMINAREA PRIN SPECTROFOTOMETRIE DE FLACĂRĂ (EMISIE) A CONȚINUTULUI DE Na, K, Ca, Sr, Ba, Ni DIN COCSURI DE PETROL ȘI DIN PĂCURI

Denumirea probei	Na (diluat proba 1/100)				K (direct din proba 0,1 g/50 cm³)				Ca (diluat proba 1/100)				Sr (direct din proba 0,1 g/50 cm³)				Ba (direct din proba 0,1 g/50 cm³)				Ni (direct din proba 0,1 g/50 cm³)			
	curba II diviziuni	p.p.m. pe curbă	% gr. în reziduu	p.p.m. în prod. petrol	diviziuni curbă	p.p.m. pe curbă	% gr. în reziduu	p.p.m. în prod. petrol	diviziuni	p.p.m. pe curbă	% gr. în reziduu	p.p.m. în prod. petrol.	diviziuni	p.p.m. pe curbă	%. gr. în reziduu	p.p.m. în prod. petrol.	diviziuni curba I II	p.p.m. pe curbă	%, gr. în reziduu	p.p.m. în prod. petrol.	diviziuni	p.p.m. pe curbă	% gr. în reziduu	p.p.m. în prod. petrol.
Cocs I — Raf. 5 Ploiești uleios-parafinos	2 13 2′ 12	1,3 1,2	6,5 6,0	313,8	I 72 56	11,2 8,9	0,56 0,45	25,4	12,5 11,5	1,5 1,4	7,5 7,0	364	30,5 30,5	4,5 4,5	0,225 0,225	11,3	18—20 18—19	58—50 58—48	2,7 2,7	135,5	37 36	28 27	1,4 1,35	70,3
Cocs II Raf. 1 Ploiești uleios-parafinos	5 14 5′ 14	1,5 1,5	7,5 7,5	270,8	I 48 39	7,8 6,5	0,39 0,325	12,9	15 15	1,8 1,8	9 9	324,9	38,5 38	5,5 5,5	0,275 0,275	9,9	19—22 19—21	62—55 62—52	3,0 2,85	105,6	63 62	48 47	2,4 2,35	86,6
Cocs X Raf. Brazi uleios-parafinos	9 13 9′ 12	1,3 1,2	6,5 6,0	328,8	II 82 84	10,9 11,2	0,545 0,56	29,1	16 16	1,9 1,9	9,5 9,5	499,7	5/25 14 5/25 14	2,1 2,1	0,5025 0,5025	26,4	14—17 16	48—40 38	2,2 1,9	107,8	36 35	27 26	1,35 1,3	71,0
Cocs IX Raf. Brazi parafinos	1 21 1′ 23	2,2 2,4	11 12	680,8	I 95 104	15,4 16,6	0,77 0,83	47,4	15 16	1,8 1,9	9,0 9,5	547,6	5/25 14,5 5/25 14	2,2 2,1	0,55 0,525	31,8	17—20 17—20	55—50 55—50	2,62 2,62	155	32 32	25 25	1,25 1,25	74,0
Păcură VIII Raf. Brazi parafinoasă	11 31	3,2	13,0	110,5	II 95	13	0,65	5,5	14	1,7	8,5	72,3	5/23 16	2,4	0,6	5,1	17	40	2,0	17	28	21	1,05	8,9
Păcură VII Raf. 2 Ploiești parafinoasă	3 22 3′ 23	2,2 2,4	11 12	89,7	I 68 74	9,2 11,5	0,46 0,57	3,6	6 6	0,7 0,7	3,5 3,5	27,3	25 28	3,9 4,2	0,195 0,21	1,6	18—18 17—18	58—45 55—45	2,6 2,5	19,9	40 38	30 29	1,5 1,45	11,7
Păcură VI Raf. 2 Ploiești uleioasă	4 31 4′ 31	3,2 3,2	16 16	156,8	I 55 59	8,7 9,3	0,435 0,465	4,4	7 7	0,8 0,8	4,0 4,0	39,2	26 26	4,0 4,0	0,2 0,2	2,0	14—17 15—17	45—40 50—40	2,12 2,25	21,4	47 47	36 36	1,8 1,8	17,6
Păcură IV Raf. I Ploiești (amestec de țițeiuri)	10 26	2,7	13,5	125,6	II 75	10	0,5	4,7	12	1,5	7,5	69,8	5/25 8,5	1,3	0,325	3,0	17	40	2,0	18,6	53	41	2,05	19,1
Păcură III Raf 1 Ploiești cracată	6 39 6′ 38	4,1 4,0	2,05 2,0	27,9	II 100 92	13,8 12,6	0,69 0,63	9,1	10 8,5	1,2 1,0	6,0 5,0	75,9	39 39	5,6 5,6	0,28 0,28	3,9	18—18 16—17	58—42 52—40	2,5 2,3	33	45 43	34 33	1,7 1,65	23,5
Păcură V Raf. 2 Ploiești cracată	7 36 7′ 44	3,7 4,6	1,85 2,3	33,2	II 95	15,4	0,77	12,3	11 13	1,3 1,6	6,5 8,0	116	38,5	5,5	0,275	4,4	13—	40—	2,0	32	31 32	24 25	1,2 1,25	19,2
Păcură IX Raf. 8 Dărmănești cracată	8 51,5 8′ 51	5,3 5,3	2,65 2,65	38,7	II 72 62	9,6 8,3	0,48 0,415	6,5	5 5	0,6 0,6	3,0 3,0	43,8	5/25 12 5/25 12	1,8 1,8	0,45 0,45	6,6	14—16 15—15	42—38 50—38	2,0 2,2	30,7	38 38	29 29	1,45 1,45	21,2

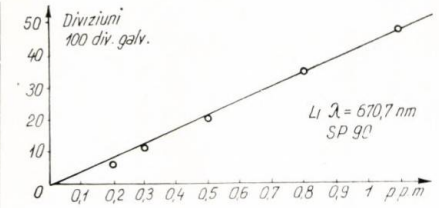


Fig. 4.

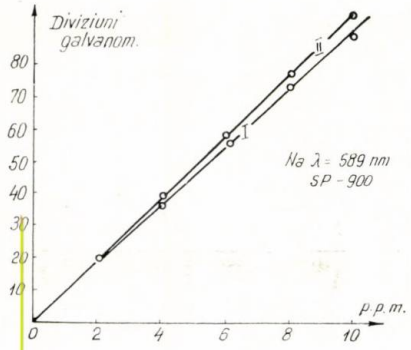


Fig. 5.

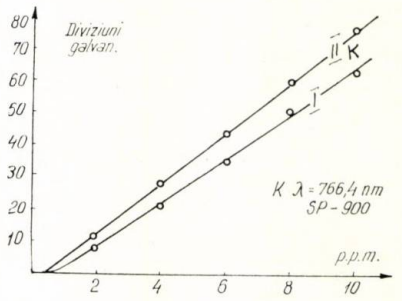


Fig. 6.

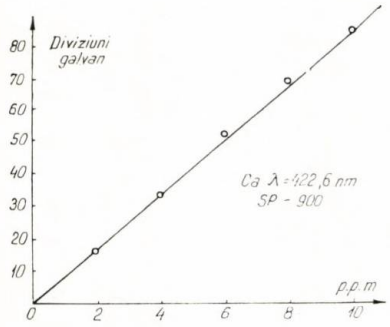


Fig. 7.

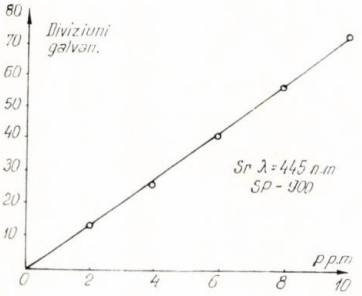


Fig. 8.

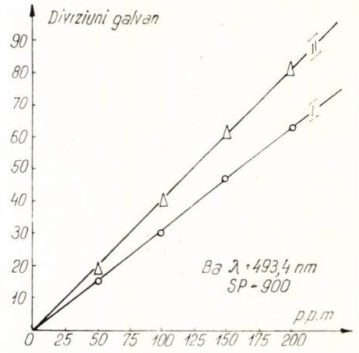


Fig. 9.

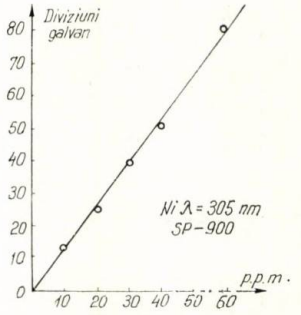


Fig. 10.

Pentru curbele de calibrare s-au pregătit soluții standard de anumite concentrații. Pentru Fe s-au cîntărit 200 mg/l sîrmă de fier p.a.; pentru Cu 100 mg/l cupru electrolitic p.a.; pentru Mg 50 mg/l magneziu metalic p.a. Probele de Cu și Mg s-au trecut în soluție cu o cantitate minimă de HCl, iar Fe cu o cantitate minimă de apă regală, aducîndu-se apoi la 1 l cu apă distilată. Pentru Li s-a folosit carbonat de litiu de puritate spectroscopică adus în soluție cu o cantitate minimă de HCl 1:1 pregătindu-se soluția standard de 50 mg Li/l. Prin diluarea unor alicote din soluțiile standard s-au obținut soluții mai diluate. Prepararea etaloanelor în baloane cotate de 100 cm³ (în număr de 5—6) este în funcție, la fiecare element, de detecția limită a acestuia pe aparat. Fiecare balon de 100 cm³ conține p.p.m. din element pentru Cu și Fe (fig. 1 și 2) și zecimi de p.p.m. pentru Mg și Li (fig. 3 și 4). Drept probă martor s-a folosit apă distilată.

După atomizarea etaloanelor în aparat, la condițiile corespunzătoare elementului de determinat, s-au trasat curbele de calibrare (fig. 1—4). Pe ordonată s-a notat 100 minus diviziunile citite la galvanometru. Apoi s-a atomizat proba care s-a calculat tot pentru balon de 100 cm³ (în loc de 50 cm³). S-au citit diviziunile la galvanometru (tabelul 3), s-au scăzut din 100 și cu ajutorul curbei de calibrare s-au aflat (p.p.m.) concentrația căutată a elementului în probă. S-a calculat în continuare elementul în procente de greutate din reziduul minerai al păcurilor și cocsurilor cercetate, apoi în p.p.m. din produsul petrolier ca atare (tabelul 3).

Spectrofotometria de emisie în flacără

Aparatura folosită pentru determinarea Na, K, Ca, Sr, Ba, precum și Ni a fost un spectrofotometru Unicam SP-900 A de emisie în flacără prevăzut cu un arzător cilindric pentru acetilenă — aer.

Condițiile experimentale sînt date în tabelul 2:

Întrucît linia de rezonanță a Ba (553,6 nm) se suprapune peste banda Ca de la 554 nm s-a ales, pentru determinarea Ba, linia 493,4 nm, care apare în flacără de acetilenă.

Probele de analizat din reziduul păcurilor și cocsurilor cercetate s-au pregătit după cum s-a arătat mai sus. Toate experimentările (probă sau etaloane) s-au executat în soluții apoase ale clorurilor metalelor cercetate, acidulate cu HCl la *p*H 2.

Curbele de calibrare s-au construit pentru: 0,0001 Na, 0,001 K, 0,003 Ca, 0,002 Sr, 0,2 Ba, 1 Ni 0,1 0,1 2 0,02 20 10 (fig. 5—10).

Ele s-au construit identic ca la metoda precedentă, cu deosebirea că pe ordonata graficelor de etalonare s-au înscris direct diviziunile citite la galvanometru.

Rezultatele determinărilor pentru toate cocsurile și păcurile cercetate sînt cuprinse în tabelul 4.

Rezultate și discuții

Pentru cele 10 elemente determinate din păcuri și cocsuri de petrol, s-au obținut rezultatele înscrise în tabelele 3 și 4.

S-au cercetat mai multe păcuri parafinoase, uleioase sau provenind din amestecuri de țițeiuri de tipuri diferite, precum și cocsuri obținute din țițeiuri de tip parafinos, uleios sau din amestec (în total 11 probe). Probele s-au recoltat de la rafinăriile Ploiești, Brazi și Dărmănești.

Tabelul 5

CONȚINUTURILE COMPARATIVE DE Cu Fe și Ni DIN COCSURI DE PETROL ȘI PĂCURI DETERMINATE PRIN SPECTROFOTOMETRIE DE ABSORBȚIE ATOMICĂ, FLAMFOTOMETRIE ȘI SPECTROFOTOMETRIE DE ABSORBȚIE ELECTRONICĂ

Denumirea probei	Cuprul, p.p.m.					Fierul, p.p.m.					Nichelul, p.p.m.				
	Spectrofotom. de absorb. atomică	Spectrofotom. de absorb. electron.	Media	Diferența față de medie	Eroarea relativă, %	Spectrofotom. de absorb. atomică	Spectrofotom. de absorb. electron.	Media	Diferența față de medie	Eroarea relativă, %	Flamfotometrie	Spectrofotometrie de absorb. electron.	Media	Diferența față de medie	Eroarea relativă, %
Cocs I-Raf. 5 Ploiești uleios-parafinos	5,8	6,0	5,9	0,1	1,7	652,6	648	650,3	2,3	0,4	70,3	79,4	74,8	4,5	6,0
Cocs II Raf. 1 Ploiești uleios-parafinos	5,52	5,54	5,53	0,01	0,2	476,5	479	477,7	1,2	0,3	86,6	123	104,8	18,2	17,3
Cocs X Rafinăria Brazi uleios-parafinos	4,47	4,21	4,34	0,13	3,0	460,3	482	471,1	10,8	2,2	71,0	84,8	77,9	6,9	8,8
Cocs IX Rafinăria Brazi parafinos	6,8	6,51	6,66	0,14	2,1	649,7	623	636,3	13,3	2,0	74,0	76,7	75,3	1,3	1,7
Păcură VIII Raf. Brazi parafinoasă	0,98	0,95	0,97	0,01	1,0	42,5	48	45,2	2,7	5,9	8,9	7,0	8,0	0,9	11,2
Păcură VII Raf. 2 Ploiești parafinoasă	0,62	0,59	0,61	0,01	1,6	78,0	78,3	78,1	0,2	0,3	11,7	13,5	12,6	0,9	7,1
Păcură VI Raf. 2 Ploiești uleioasă	0,98	0,96	0,97	0,01	1,0	60,7	59,6	60,1	0,5	0,8	17,6	24,0	20,8	3,2	15,3
Păcură IV Raf. 1 Ploiești (amestec de țițeiuri)	0,9	0,94	0,92	0,02	2,2	35,0	39,3	37,1	2,1	5,6	19,1	27,0	23,0	4,0	17,3
Păcură III Raf. 1 Ploiești cracată	1,38	1,38	1,38	0,0	0	69,0	75	72	3,0	4,2	23,5	26,0	24,7	1,2	4,8
Păcură V Raf. 2 Ploiești cracată	2,48	2,0	2,24	0,24	10,7	60,0	65	62,5	2,5	4,0	19,2	17,6	18,4	0,8	4,3

În cazul păcurilor, la obținerea reziduului mineral, pentru recuperarea cantitativă a metalelor, s-a folosit metoda cenușării total sulfatată [12, 19].

În probele analizate s-au determinat prin spectrofotometrie de absorbție atomică patru metale: Cu, Fe, Mg și Li (tabelul 3), iar prin spectrofotometrie de emisie în flacără șase metale: Na, K, Ca, Sr, Ba și Ni (tabelul 4).

În tabele s-au trecut: natura probelor, reziduul mineral al păcurilor și cocsurilor și datele analitice necesare determinării conținutului metalelor în probe. Din tabela 3 se observă că pentru Fe și Mg soluțiile inițiate ale probelor s-au diluat, fiind prea concentrate în aceste elemente. De asemenea s-au diluat probele pentru Na și Ca (tabelul 4).

În tabele s-au notat probele în paralel (dezagregate pentru fiecare cocs sau păcură) și media citirilor la galvanometru, precum și p.p.m. din elementul respectiv de pe curba de calibrare, pe baza cărora s-au executat calculele conținuturilor de metale din probe. Astfel, din tabele se pot urmări variațiile acestor conținuturi, atît în reziduul mineral, în % greutate, cît și în produsele petroliere ca atare, în p.p.m.

Pentru metalele Cu, Fe, Mg și Li, determinate prin spectrofotometria de absorbție atomică, referitor la curbele de calibrare, se constată următoarele: din cauza extrem de înaltei stabilități a liniilor spectrale de absorbție de la 279,5 nm pentru Mg și de la 670,7 nm pentru Li, extinderea scării pe abscisă a fost folosită pentru concentrații foarte reduse (fig. 3 și 4), [20]. Astfel, domeniul util al concentrațiilor pentru determinarea magneziului s-a găsit a fi între 0,01 și 0,3 p.p.m. Mg în 100 cm^3 volum final (porțiunea liniară a curbei de calibrare, fig. 3). Pentru Li domeniul util al concentrațiilor s-a găsit a fi între 0,03 și 1,1 p.p.m. Li în 100 cm^3 (fig. 4). Pentru determinare Cu (fig. 1) domeniul util al concentrațiilor (porțiunea liniară a curbei de calibrare) este între 0,2 și 7 p.p.m./100 cm^3; iar pentru Fe (fig. 2) este între 0,5 și 17 p.p.m./100 cm^3.

În cazul metalelor Na, K, Ca, Sr, Ba și Ni, determinate prin spectrofotometrie de emisie în flacără, se observă că pentru Na domeniul util al concentrațiilor este de la 0,2 la 10 p.p.m./100 cm^3 (fig. 5), pentru K de la 1 la 18 p.p.m./100 cm^3 (fig. 6), pentru Ca și Sr de la 0,2 la 10 p.p.m./100 cm^3 (fig. 7 și 8), pentru Ba de la 20 la 200 p.p.m./100 cm^3 (fig. 9) și în sfîrșit pentru Ni de la 5 la 60 p.p.m./100 cm^3 (fig. 10).

Pentru eliminarea interferențelor în determinările flamfotometrice, la pregătirea etaloanelor s-au introdus elementele interferente în proporția în care există în probe, pentru ca gradul de interferență să fie același. În etaloanele pentru Na nu a fost nevoie să se introducă elementele interferente Li, K, Ca, Sr și Ba, întrucît Na a fost extras din probe cu o cantitate minimă de HCl. În etaloanele pentru K s-au introdus Li și Na, iar în etaloanele pentru Ba și Sr s-au introdus Na și K.

Metalele Cu, Fe și Ni din păcuri și cocsuri (aceleași probe) — determinate în prezenta lucrare prin metoda spectrofotometrică de absorbție atomică — au fost determinate în lucrări anterioare [1, 12, 13], prin metoda spectrofotometrică de absorbție electronică. În legătură cu precizia și sensibilitatea metodelor de analiză se poate face o comparație între rezultatele obținute prin această metodă și rezultatele obținute prin metodele folosite în prezenta lucrare.

În tabelul 5 s-au trecut comparativ rezultatele pentru Cu și Fe în p.p.m. din aceleași păcuri și cocsuri, obținute prin spectrofotometria de absorbție atomică și prin spectrofoto-

metria de absorbție electronică. S-au stabilit diferențele față de medie și erorile relative (%). Se constată că prin spectrofotometria de absorbție atomică s-au obținut în general rezultate ceva mai mari decît prin spectrofotometria de absorbție electronică, atît pentru Cu, cît și pentru Fe; erorile relative sînt însă destul de mici: pentru cupru variază între 0% și 3,0% (face excepție ultima probă, păcură V), iar pentru fier erorile relative variază între 0,3 și 4,2% (excepție fac probele păcură VIII și păcură IV). Erorile relative mici arată precizia celor două metode.

Tot în tabelul 5 s-au trecut rezultatele pentru conținutul de Ni în p.p.m. din probele cercetate, determinat prin flamfotometrie și prin spectrofotometria de absorbție electronică (nichelul nu s-a putut determina prin absorbție atomică, din lipsa unei lămpi cu catod scobit de Ni). S-au calculat diferențele față de medie și erorile relative (%) respective.

Se observă că prin metoda fotometriei de emisie în flacără rezultatele sînt mai mici și au dus la erori relative în general mai mari, care variază de la 1,7% la 17,3%. Constatările semnalate arată precizia relativ mai scăzută și sensibilitatea mai slabă a metodei flamfotometrice în cazul acesta al determinărilor de nichel, în comparație cu metoda spectrofotometrică de absorbție electronică.

Din studierea variației conținutului celor 10 metale (p.p.m.) în cocsurile și păcurile analizate (tabelele 3 și 4), rezultă că conținutul cel mai ridicat în oricare din aceste metale îl au cocsurile, iar păcurile un conținut mai mic.

În lucrări anterioare [1, 12, 13] s-au determinat metalele V, Cu, Co, Ni, Fe, Cd atît din țițeiuri, cît și din motorine, păcuri, cocsuri, catalizatori de cracare din industria de petrol. S-a stabilit astfel, că acești componenți metalici ai țițeiurilor se concentrează mai ales în: combustibil special, păcură, smoală, cocs, cenușă; de asemenea se acumulează pe catalizatorii de cracare a produselor petroliere. În distilatele de petrol metalele ajung datorită volatilității compușilor porfirin-metalici [21].

Atît pentru prevenirea inactivării rapide a catalizatorilor de cracare prin acumularea metalelor din produsele petroliere supuse cracării, cît și pentru a evita formarea unor compuși [22] care duc la degradarea și la reducerea duratei de funcționare a unor echipamente care folosesc drept combustibil petrolurile reziduale, se consideră utilă cunoașterea prealabilă a conținutului de metale din aceste produse, pentru sortarea lor, pentru purificarea lor de metale, sau pentru dezactivarea oxizilor de vanadiu, fier sodiu, etc., prin folosirea unor aditivi; acumulările, depunerile aderente și coroziunea sînt strîns legate de calitatea petrolurilor și a derivatelor de petrol folosite.

Conținutul metalelor studiate variază astfel în cocsurile și păcurile analizate (tabelele 3 și 4); Cu în cocsuri de la 4,5 la 6,8 iar în păcuri de la 0,6 la 2,5 p.p.m.; Fe în cocsuri variază de la 460 la 653, iar în păcuri de la 35 la 78 p.p.m. (excepție face proba IX); Ni în cocsuri de la 70 la 87 și în păcuri de la 9 la 23,5 p.p.m.; Mg variază în cocsuri de la 43 la 59 și în păcuri de la 5 la 13 p.p.m.

Conținutul în metale alcaline: Li se concentrează foarte puțin, în cocsuri de la 0,2 la 0,4, iar în păcuri de la 0,04 la 0,14 p.p.m. Na variază în cocsuri de la 271 la 681 p.p.m., iar în păcuri de la 28 și 157 p.p.m.; K în cocsuri de la 13 la 47, iar în păcuri de la 3,6 la 12 p.p.m.

Conținutul în metale alcalino-pămîntoase: Ca variază în cocsuri de la 325 la 548, iar în păcuri de la 27 la 116 p.p.m.; Sr în cocsuri de la 10 la 32 și în păcuri de la 1,6 la 6,6 p.p.m.; Ba în cocsuri de la 106 la 155, iar în păcuri de la 17 la 33 p.p.m.

După cum se vede cel mai mult se concentrează Na, atît în păcuri dar mai ales în cocsuri, în cantitate de sute de p.p.m., apoi urmează în ordine descrescătoare Fe, Ca, Ba, Ni, Mg, K, Sr, Cu, iar Li foarte puțin (de ordinul zecimilor de p.p.m.).

Întrucît unele dintre metalele studiate în această lucrare s-au determinat și din țițeiuri [1], ca de ex. Fe, Ni și Cu, se poate face o comparație între conținuturile acestora în țițeiuri și conținutul lor în cocsuri și păcuri. Astfel Fe se găsește de 22,8 ori mai mult în cocsuri și de 2,5 ori mai mult în păcuri decît în țițeiuri; Ni este conținut de 9 ori mai mult în cocsuri și de 2 ori mai mult în păcuri decît în țițeiuri; Cu se află de 5,6 ori mai mult în cocsuri și de 1,2 ori mai mult în păcuri față de țițeiuri.

Se observă și din această comparație că Fe este metalul care se concentrează cel mai mult în reziduurile de țiței, depășindu-l numai Na.

Bibliografie

1. Șerbănescu, A., Bulet. Inst. de petrol, gaze și geologie, București, vol. XVII, 1971, p. 107.
2. Pickett, E. E. și Koirzyohann, S. R., Spectrochimica Acta, 23 B, nr. 4, febr. 1968, p. 235.
3. Mostyn, R. A. și Cunningham, A. F., Journal of The Institute of Petroleum, martie, 1967, p. 101.
4. Robinson, J. W., Anal. Chim. Acta, **24**, 1961, p. 451.
5. Liegbried, Kaegber, Instrument News. The Perkin Elmer Corporation, **17**, nr. 1, 1966.
6. Poluetkov, N. S., Zovod. Labor. **7**, 1961, p. 830.
7. Burrows, I. A., Haerdt, I. C. și Voillis, I. B., Anal. Chem. **37**, nr. 4 aprilie, 1965.
8. Chow, T. I. și Thompson, T. G., Anal. Chem. **27**, 1955, p. 18.
9. Difsel, I., Anal. Chem. **27**, 1955, p. 1 484.
10. Alder, J. F. și West, T. S., Analyt. Chemie-Fresenius, Zeitschrift, **265**, nr. 3, 1973, p. 213 (A. 20677 D); Anal. Chim. Acta 61, 1972, p. 132.
11. Toma, D. și Crișan, T., Rev. de Chimie, **24**, nr. 7, 1973, p. 555.
12. Șerbănescu, A., Bănățeanu, Gh., Fedin, T. și Bărăscu, S., Lucrările celei de a III-a Conf. Nat. de Chim. Anal. Brașov, România, sept. 1971, p. 41.
13. Șerbănescu, A. și Bănățeanu, Gh., Mikrochimica Acta (Wien) 1970, p. 928; VIeme Symposium International de Microchimie Graz, Austria, sept. 1970, p. 235.
14. Belcher, R., Estratto da Cronache di Chimica nr. 34, dec. 1971
15. Veillon, C. și Park, J. Y., Anal. Chim. Acta, **60**, 1972, p. 293
16. Pop, A., Munteanu, I., Badea, S., Popescu, D., și Ioniță, R., Petrol și gaze nr. 19 (supliment) 1967, p. 159.
17. Herrmann, R. și Alkemade, J., Flamenphotometrie,Springer Verlag, Berlin 1960.
18. Burriel-Marti, F. și Ramirez-Munoz, J., Flamphotometry, Elsevier Publ. Co., London, 1957.
19. Barney, J. E. II, Anal. Chem. **27**, 1955, p. 1 283.
20. Christian, G. D. și Feldman, F. J., Atomic Absorption Spectroscopy, Wiley, Interscience New-York, 1970, p. 358.
21. Șerbănescu, A., Petrol și gaze, **13**, nr. 2, 1962, p. 49.
22. Bălan, V. F., Energetica, Buc. vol. XX, iunie 1972, p. 267.

CORNELIU LAZĂR
GRIGORE POPA
CAROL CRISTESCU

Determinarea spectrofotometrică a osmiului în prezența iridiului și a platinei. XI

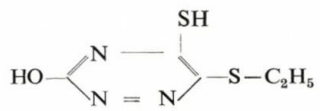
D.C. 541.8; 846. 13

The reaction of osmium with 3-hydroxy-5-mercapto-6-(ethylmercapto)-1,2,4-triazine can be utilized for spectrophotometric determination of osmium at a wavelength of 435 nm in the presence of sulphuric acid. This method allows the determination of osmium between the limits 0,8 μg Os/ml and 20,0 μg Os/ml, and is thus one of the most sensitive available for the element.

O serie de cercetători au arătat posibilitatea reacției osmiului cu reactivi organici ce conțin în moleculă grupările de atomi =C=S sau —SH [1, 2, 3]. În urma tuturor acestor reacții rezultă compuși intens colorați, compuși care au fost recomandați de autori ca reactivi analitici pentru determinarea spectrofotometrică a acestui element.

În lucrări efectuate anterior s-au folosit mai mulți compuși din grupa triazinei asimetrice substituite, ca reactivi analitici pentru determinarea spectrofotometrică a osmiului [4].

Lucrarea de față prezintă rezultatele obținute în studiul influenței pe care o au diverși factori, asupra reacției de culoare a osmiului cu un nou derivat din grupa triazinei asimetrice trisubstituite și anume: 3-hidroxi-5-mercapto-6-(etil-mercapto)-1,2,4-triazină (1).



(1)

Partea experimentală

Măsurătorile de absorbție s-au făcut pe spectrofotometrul Beckman D. B., iar cele de *p*H pe un *p*H-metru MV-11S.

Pentru pregătirea probelor s-au folosit următoarele soluții:

— soluție de osmiu cu un conținut de 300 μg Os/ml obținută prin dizolvarea OsO_4 în NaOH 0,2 M;

— soluție alcoolică a reactivului I de concentrație 0,2%;

— soluție de acid sulfuric 20%.

Procedeul de lucru

Probele au fost obținute prin amestecarea componenților în ordinea: soluție de osmiu, soluție de reactiv, soluție de acid sulfuric. S-a lucrat la volum constant de 25 ml, probele fiind completate la semn cu alcool etilic. Determinările de absorbție au fost făcute în raport cu probe martor, folosind cuve cu grosimea stratului de 1 cm.

Rezultate și discuții

Spectrul de absorbție. În figura 1 este reprezentat grafic spectrul de absorbție al compusului colorat rezultat în urma reacției dintre osmiu și reactivul I în prezența acidului sulfuric 20%. Proba s-a obținut prin adăugarea a 2 ml soluție reactiv și respectiv 2 ml H_2SO_4 20% la un conținut în osmiu de 12 μg/ml.

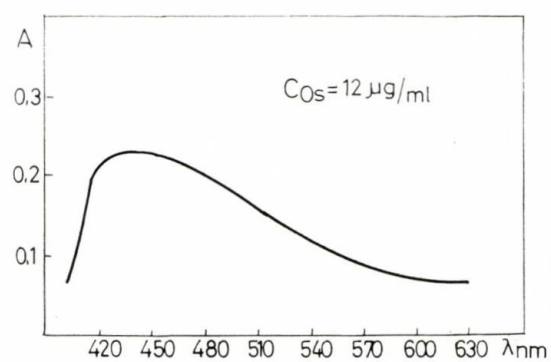


Fig. 1. Spectrul de absorbție

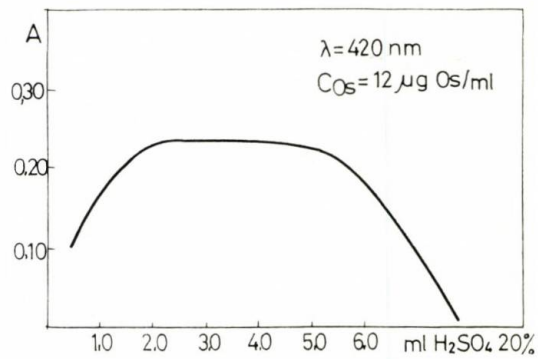


Fig. 2. Influența acidității

Se observă din această reprezentare că la lungimea de undă de 435 nm compusul colorat rezultat prezintă o bandă de absorbție caracteristică. Ținînd seama de rezultatele obținute în reacțiile osmiului cu reactivi din aceeași clasă, ce conțin alți substituenți în poziția 6 a nucleului triazinic, se constată că în cazul de față banda de absorbție a compusului colorat rezultat este situată la o lungime de undă intermediară lungimilor de undă la care sînt situate benzile de absorbție ale compușilor studiați anterior, în acord cu lungimea lanțului hidrocarbonat [5]. Cu cît lungimea lanțului hidrocarbonat grefat în poziția 6 crește, cu atît benzile de absorbție ale compușilor colorați rezultați se deplasează spre lungimi de undă mai mici.

Influența timpului și temperaturii. În prezența acidului sulfuric culoarea compusului ce rezultă în urma reacției dintre osmiu și reactivul I, se dezvoltă în maximum 5 min la temperatura camerei. În absența acidului reacția decurge foarte lent, intensitatea maximă a culorii atingîndu-se după circa 24 ore.

Influența aciditații. Influența concentrației acidului sulfuric a fost studiată pe probe conținînd cantități constante din soluția de osmiu și reactiv (12 μg Os/ml și respectiv 2 ml soluție reactiv) peste care s-au adăugat cantități variabile de H_2SO_4 20%. Măsurînd absorbția corespunzătoare probelor la lungimea de undă de 420 nm s-au obținut rezultatele pe baza cărora s-a trasat curba din figura 2.

Se observă din această reprezentare că un adaos de 2 ml soluție H_2SO_4 este suficient pentru ca intensitatea maximă a culorii să fie atinsă. Această valoare maximă a absorbției rămîne constantă pînă la un adaos de circa 5 ml H_2SO_4 20%, peste care se constată o scădere accentuată a absorbției odată cu creșterea cantității de acid adăugată. În prezența acidului clorhidric reacția decurge foarte încet iar în prezența acizilor $HClO_4$ și HNO_3 compusul colorat nu se mai formează.

Influența concentrației reactivului. Din măsurători de absorbție efectuate asupra unor probe ce conțin 12 μg Os/ml, 2 ml H_2SO_4 20% și cantități variabile din reactivul I s-a tras concluzia că o cantitate de 2 ml soluție reactiv 0,2% este suficientă pentru ca reacția de transformare a osmiului în produs final colorat să fie totală.

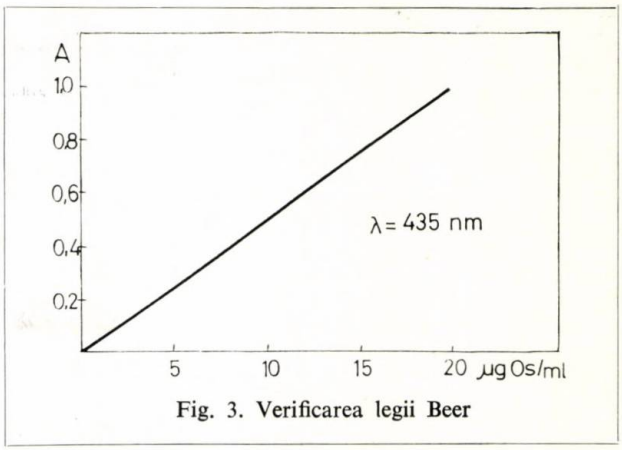


Fig. 3. Verificarea legii Beer

Verificarea legii Beer. Influența pe care o are concentrația în osmiu asupra absorbției probelor în prezența unor cantități constante de reactiv și de acid (2 ml reactiv și 2 ml H_2SO_4 20%) a fost studiată la lungimea de undă a 435 nm. Rezultatele obținute sînt prezentate în figura 3.

Se constată din această reprezentare că absorbția crește proporțional cu concentrația în osmiu în domeniu 0,8—20,0 μgOs/ml.

Interferențe. Reacția osmiului cu reactivul (1) poate fi folosită în scopul determinării spectrofotometrice a acestui element în prezența iridiului și platinei pînă la raportul Os/Ir = 1/6 și respectiv Os/Pt = 1/18. Prezența ruteniului, a rodiului și a paladiului deranjează.

Concluzii

Pe baza studiului efectuat se propune 3-hidroxi-5-mercapto-6-(etil-mercapto)-1,2,4-triazina ca reactiv analitic pentru determinarea spectrofotometrică a osmiului. Metoda permite determinarea osmiului între 0,8—20,0 μg/ml la lungimea de undă de 435 nm.

Bibliografie

1. Steiger, B., Mikrochemie, **16**, 1934, p. 193.
2. Bardodej, Z., Chem. Listy, **48**, 1954, p. 1 870.
3. Majumdar, A. K. și Sen Gupta, J. G., J. Indian. Chem. Soc. **38**, 1961, p. 625.
4. Popa, Gr., Lazăr, C. și Cristescu, C., Talanta, **17**, 1970, p. 635.
5. Popa, Gr., Lazăr, C., Lupu, M. și Cristescu, C., Anal. Univ. Buc., **33**, 1971, p. 20.

ELENA HOPÎRTEAN
MIHAELA JURAT
ANA I. MAȘA

Electrodul de sticlă amoniu-sensibil. Realizare, caracterizare și aplicații analitice

D.C. 543.257.1

The basic characteristics of the ammonium-sensitive glass electrodes achieved at the Research Center for Analytical Chemistry in Cluj—Napoca, namely the electrodic function, the selectivity, the answer speed and the electrical resistance are presented. The results obtained by using the electrode for indicating the end of the potentiometric titration of ammonium with tetraphenylborate are also given. By using calcium tetraphenylborate for titration purposes good results can be obtained as concerns ammonium determination in the presence of calcium or magnesium whose concentration can exceed 100 times and respectively 500 times that of ammonium.

Primul electrod de sticlă cation-selectiv a fost realizat în 1957 [1]. Electrodul de sticlă amoniu-selectiv [2] a servit la determinarea amoniului atît în soluții apoase [3—7], cît și în medii neapoase [8, 9]. Se cunosc de asemenea electrozi de sticlă pentru determinarea cationilor de tetraalchilamoniu substituiți [10].

În privința elucidării mecanismului de funcționare a electrozilor de sticlă cation-selectivi sînt de menționat atît lucrările lui N i k o l s k i i și colab. [11—16], cît și cele ale lui E i s e n m a n și colab. [17—19]. Prin lucrările sale B u c k [20] a reușit să reflecte în modul cel mai adecvat compoziția sticlei în comportarea electrodică a acesteia.

Scopul acestei lucrări este de a prezenta realizarea proprie a electrodului de sticlă amoniu-sensibil, (producție a Laboratorului de cercetări de chimie analitică-Cluj-Napoca), stabilirea caracteristicilor funcționale și utilizarea analitică a acestuia.

Partea experimentală

Rezultate și discuții

Obținerea electrozilor NH_4^+*-sensibili*

S-au obținut sticle electrodice de două tipuri: $Na_2O—Al_2O_3—SiO_2$ (I) și $Na_2O—Al_2O_3—V_2O_5—SiO_2$ (II), utilizînd următoarele substanțe de plecare de puritate *p.a.*: Na_2CO_3, Al_2O_3, NH_4VO_3, SiO_2. Electrodul realizat din sticla de tipul (I) s-a notat electrod I, iar cel realizat din sticla de tipul (II) s-a notat electrod II. Compoziția sticlei electrodice a fost menționată într-o lucrare anterioară [21]. Electrodul intern de referință a fost ESC, iar soluția internă amestecul de KCl 1 M și NH_4Cl 1 M (raport 1:1) și saturată cu calomel (Hg_2Cl_2). Electrozii au fost condiționați prin ținere în soluție de NH_4Cl 10^{-1}M, timp de 10—12 zile.

Caracteristicile electrozilor

R e z i s t e n ț a e l e c t r i c ă , s-a determinat în curent continuu utilizînd electrozi de platină fir și electrolit KCl saturat. Rezistența electrică a tuturor electrozilor realizați este sub 10 MΩ.

R e z i s t e n ț a m e c a n i c ă . Electrozii în a căror compoziție intră Al_2O_3 au dovedit o bună rezistență mecanică și stabilitate chimică (durata de funcționare peste 10 luni) pe cînd cei care au în compoziție și V_2O_5 au calități mecanice mai slabe (durata de funcționare de numai 2 luni).

V i t e z a d e r ă s p u n s , s-a determinat prin înregistrarea potențialului electrodului la un polarograf Radelkis OH 102, obținîndu-se un timp de răspuns de 5—10 s.

Prin stabilirea funcției electrodice de *p*H s-a ajuns la concluzia că, atît electrodul în compoziția căruia intră numai Al_2O_3 (I), cît și cel în compoziția căruia intră Al_2O_3 și V_2O_5 (II) manifestă răspuns corect față de ionul NH_4^+ în intervalul de *p*H = 4,5—9,5.

F u n c ț i a e l e c t r o d i c ă , *E*-*p*NH_4. S-au stabilit funcțiile electrodice prin măsurarea f.e.m. a lanțului electrolitic:

ESC	soluție internă	membrana de sticlă	soluție test	sifon electrolitic	ESC

Măsurătorile s-au făcut în condiții de neagitare, la temperatura camerei, utilizînd *p*H-metrul MV 11 (precizie ±2 mV). S-au stabilit funcții electrodice pentru ionul NH_4^+ atît în absența, cît și în prezența unor ioni străini (Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}), atît pentru electrodul I, cît și pentru electrodul II. Soluțiile standard au fost preparate prin diluții succesive plecînd de la soluția stoc a clorurii cationului respectiv de concentrație 1 M. S-a lucrat la *p*H ≃ 5. În figura 1 sînt prezentate funcțiile electrodice *E*-*p*NH_4, obținute în cazul folosirii electrodului I.

Prezența Ca^{2+} și Mg^{2+} de concentrație 10^{-2}M, nu modifică comportarea electrodului față de NH_4^+, pe cînd prezența Na^+ 10^{-2}M afectează atît panta, cît și intervalul de concentrație al răspunsului liniar după cum rezultă și din datele înscrise în tabelul 1. Se constată că în cazul electrodului II, prezența ionului Na^+ afectează foarte mult comportarea electrodului și chiar prezența Ca^{2+}, respectiv a Mg^{2+} determină o scădere a sensibilității acestuia (panta

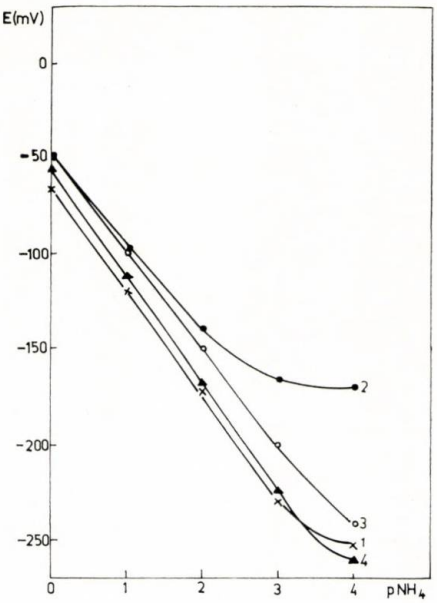


Fig. 1. Funcţii electrodice, E—$p\mathrm{NH_4}$, (electrod I): *1* — în absenţa ionului străin; *2* — în prezenţa NaCl 10^{-2} M; *3* — în prezenţa $CaCl_2$ 10^{-2} M; *4* — în prezenţa $MgCl_2$ 10^{-2} M.

scade de la 62 mV în absenţa ionului străin la 50—54 mV în prezenţa acestuia).

S e l e c t i v i t a t e a . S-au calculat constantele de selectivitate: amoniu-sodiu, amoniu-calciu, amoniu-magneziu, prin metoda dată de S r i n i v a s a n şi R e c h n i t z [22]. Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabelul 2.

Se constată că în cazul ambilor electrozi ionii de Ca^{2+} şi Mg^{2+} interferă foarte slab. Ionii de Na^+ interferă în mod însemnat.

Aplicaţii analitice

Electrozii realizaţi au fost utilizaţi la determinarea ionului NH_4^+ prin titrare potenţiometrică cu tetrafenilborat. Întrucît comportarea în cazul titrării NH_4Cl 10^{-2}M cu $Na[BPh_4] \sim 5.10^{-2}$M, este foarte slabă, fapt de altfel de aşteptat pe baza selectivităţii amoniu-sodiu, s-a înlocuit $Na[BPh_4]$ cu $Ca[BPh_4]_2$. Rezultatele obţinute sînt net îmbunătăţite după cum reiese din figura 2.

În figura 3 sînt prezentate curbele de titrare ale NH_4Cl 10^{-2}M cu $Ca[BPh_4]_2 \sim 10^{-1}$M obţinute cu electrodul I respectiv cu electrodul II.

Ambii electrozi au o bună comportare.

Datorită faptului că electrodul I prezintă pe lîngă comportarea electrodică bună şi o rezistenţă mecanică, respectiv stabilitate chimică, mai bună decît electrodul II, în continuare s-a condus studiul numai cu electrodul I. Titrarea NH_4Cl de concentraţie mai scăzută decît 10^{-2}M nu decurge cu o variaţie netă de potenţial la echivalenţă.

În vederea extinderii valorificării analitice a electrodului NH_4^+-sensibil realizat s-au efectuat titrări ale NH_4Cl 10^{-2}M cu $Ca[BPh_4]_2 \sim 10^{-1}$M în prezenţa unui fond de $CaCl_2$ de concentraţie variabilă (10^{-2}—1 M), respectiv de $MgCl_2$ de concentraţie variabilă (10^{-2}—5 M).

Tabelul 1

FUNCŢIA ELECTRODICĂ, $E - p\mathrm{NH_4}$

Electrodul	Ion străin prezent	Domeniul răspunsului liniar (pNH_4)	Panta (mV)
I	—	0—3,5	54
	Na^+ 10^{-2}M	0—2,5	46
	Ca^{2+} 10^{-2}M	0—3,9	52
	Mg^{2+} 10^{-2}M	0—3,9	55
II	—	0—3,6	62
	Na^+ 10^{-2}M	0—2,2	50
	Ca^{2+} 10^{-2}M	0—3,5	52
	Mg^{2+} 10^{-2}M	0—3,5	54

Tabelul 2

CONSTANTELE DE SELECTIVITATE

Electrodul	Constanta de selectivitate		
	$K_{NH_4^+, Na^+}$	$K_{NH_4^+, Ca^{2+}}$	$K_{NH_4^+, Mg^{2+}}$
I	$3{,}93 \cdot 10^{-1}$	10^{-4}	$<10^{-4}$
II	$2{,}82 \cdot 10^{-1}$	$1{,}78 \cdot 10^{-3}$	$<10^{-4}$

Rezultatele privind exactitatea titrărilor, precum şi variaţia de potenţial în jurul punctului de echivalenţă sînt prezentate în tabelul 3.

Volumul de echivalenţă s-a calculat cu metoda de interpolare H a h n - W e i l e r [23]. Se constată că prezenţa Ca^{2+} şi Mg^{2+} alături de NH_4^+ în concentraţiile redate nu afectează semnificativ nici exactitatea

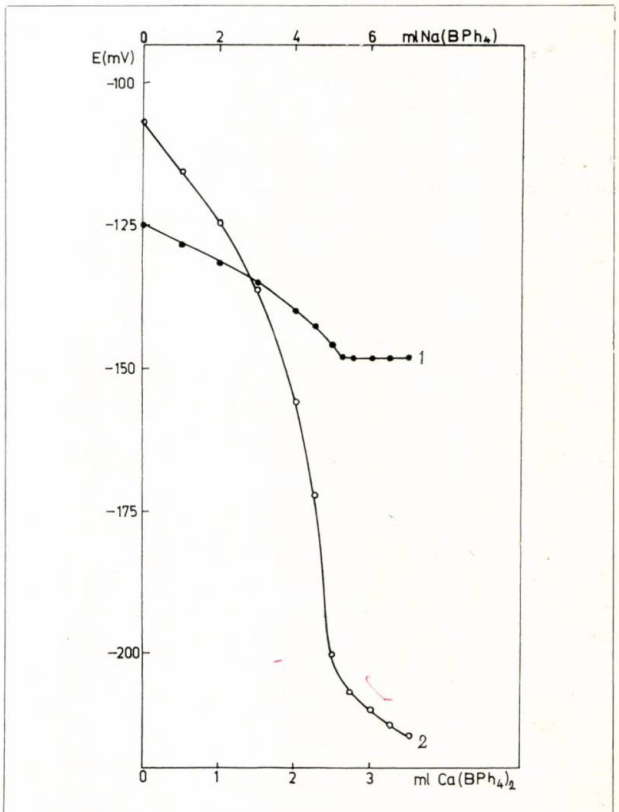


Fig. 2. Titrarea NH_4Cl 10^{-2} M cu tetrafenilborat (electrod I);
1 — titrant Na $[BPh_4] \sim 5 \cdot 10^{-2}$ M; *2* — titrant Ca $[BPh_4]_2 \sim 10^{-2}$ M.

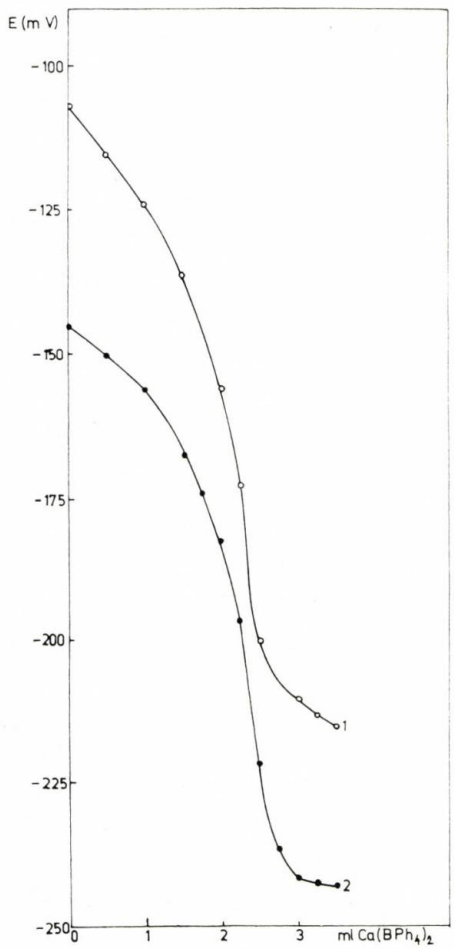


Fig. 3. Titrarea NH_4Cl 10^{-2}M cu $Ca[BPh_4]_2$ ~ 10^{-1}M: *1* — electrod I; *2* — electrod II.

titrărilor nici precizia acestora. Ionul NH_4^+ poate fi determinat cu bună precizie în prezența Ca^{2+} aflat în concentrație de 100 de ori mai mare decît a NH_4^+, respectiv în prezența Mg^{2+} aflat în concentrație de 500 de ori mai mare decît a NH_4^+. Eroarea maximă nu depășește $\pm 1\%$. Rezultatele obținute sînt în bună concordanță cu selectivitatea amoniu-calciu, respectiv amoniu-magneziu (tabelul 2).

S-au realizat electrozi NH_4^+-sensibili de două tipuri cărora le-au fost determinate caracteristicile fizice (rezistența electrică și mecanică) și funcționale (funcția electrodică, selectivitatea, viteza de răspuns).

Se consideră că electrodul I manifestă o bună comportare electrodică față de NH_4^+ precum și o mare stabilitate în timp. Electrozii prezintă răspuns liniar față de amoniu în intervalul de concentrație 1 M — 10^{-4}M, cu panta de 54 mV (electrod I), respectiv 62 mV (electrod II) (tabelul 1). Electrozii

Tabelul 3

REZULTATELE TITRĂRII NH_4Cl 10^{-2} M cu $Ca[BPh_4]_2$ ~ 10^{-1} M ÎN ABSENȚA ȘI ÎN PREZENȚA UNOR IONI STRĂINI DE DIFERITE CONCENTRAȚII (electrod I)

Ionul străin prezent	Ve (ml)	Eroare (%)	$\Delta E_{\pm 2\%}$ (mV)
—	2,34	—	27
Ca^{2+} 10^{-2}M	2,36	+0,85	26
Ca^{2+} 10^{-1}M	2,34	0,00	26
Ca^{2+} 1 M	2,33	−0,42	26
Mg^{2+} 10^{-2}M	2,36	+0,85	28
Mg^{2+} 10^{-1}M	2,35	+0,42	25
Mg^{2+} 1 M	2,36	+0,85	27
Mg^{2+} 5 M	2,36	+0,85	20

pot fi folosiți în determinarea amoniului atît prin potențiometrie directă, cît și prin titrarea potențiometrică, în absența sau în prezența calciului respectiv a magneziului (tabelul 3).

Rezistența electrică scăzută a electrodului, precum și timpul scurt de răspuns oferă posibilitatea adaptării acestuia la aparate de măsură cu rezistența de intrare relativ scăzută.

Pe baza rezultatelor obținute se poate afirma că electrozii de sticlă NH_4^+-sensibili realizați la LCCA Cluj-Napoca pot fi folosiți la rezolvarea unor probleme ridicate de practică, cum ar fi de exemplu determinarea amoniului în apele reziduale de la fabricarea îngrășămintelor chimice.

Bibliografie

1. Eisenman, G., Rudin, D. O. și Casby, J. U., Science, **126**, 1957, p. 831.
2. Maus, A. E. și Kateman, M. I., Rev. Trav. Chim., **81**, 1962, p. 916.
3. Rechnitz, G. A., Zamochnik, S. B. și Katz, M., Analyt. Chem., **35**, 1963, p. 1 322.
4. Camman, K., Beckman Rep., 1966 (2), 13; C.A. **69**, 8 228. 1969.
5. Goodfellov, G. I. și Welber, H. M., Analyst, **97**, 1972, p. 95.
6. Bremner, I. M. și Tabatabai, M. A., Commun. Soil. Sci. Plant. Anal. **3**, 1972, p. 159; C.A. 77, 1972, 47157.
7. Thomas, F. R. și Broth, L. R., Environ Sci. Technol., **7**, 1973, p. 523. C.A. **79**, 1973, p. 23 362.
8. Shuirba, R. A. și Jolly, L. W., J. Amer. Chem. Soc. **90**, 1968, p. 5 289.
9. Baumann, W. M. și Simon, W., Helv. Chim. Acta, **52**, 1969, p. 2 054.
10. Rechnitz, G. A. și Kugler, G., Z. analyt. Chem., **210**, 1965, p. 174.
11. Nikolskii, B. P., Zhur. fiz. Khim., **10**, 1937, p. 495.
12. Nikolskii, B. P., Zhur. fiz. Khim., **10**, 1973, p. 513.
13. Nikolskii, B. P., Zhur. fiz. Khim., **27**, 1953, p. 724.
14. Nikolskii, B. P. și Shults, M. M., Vestnik. Leningrad Univ. nr. 4, 1963, p. 73.
15. Nikolskii, B. P., Shults, M. M. și Beliustin, A. A., Vestnik. Leningrad Univ. nr. 4, 1963, p. 86.
16. Shults, M. M., Vestnik. Leningrad Univ., nr. 4, 1963, p. 174.
17. Eisenman, G., Biophys. J., **2**, 1962, p. 259.
18. Karreman, G. și Eisenman, G., Bull. Math. Biophys., **24**, 1962, p. 413.
19. Conti, F. și Eisenman, G., Biophys. J., **5**, 1965, p. 247.
20. Buck, R. P., Analyt. Chem., **45**, 1973, p. 654.
21. Hopîrtean, E., Maşa, A. I. și Liteanu, C., Revista de chimie, **26**, nr. 6, 1975, p. 518.
22. Srinivasan, K. și Rechnitz, G. A., Analyt. Chem., **41**, 1962, p. 1 203.
23. Hahn, F. L. și Weiler, G., Z. analyt. Chem., **69**, 1926, p. 417.

▲ ▲ ▲

ŞTEFAN MIHALKA
AGNETA RESMANN

Compararea erorilor la dozarea aurului din minereuri prin metode docimazice, spectrofotometrice şi de absorbţie atomică

D.C. 546.55:543.42

The paper deals with the comparison of the errors occuring in the five assay spectrophotometrical and atomic absorption, spectrometrical quantitative analysis of gold.
A discussion is given about the sources, nature and magnitude of the errors, and also several methods of their elimination or diminuation.
The experimental issues plead in favour of the atomic absorption, as presenting the lowest analysis errors.

În prezent, pentru determinarea aurului din produsele miniere cea mai răspîndită metodă de analiză este cea docimazică, fiind standardizată în ţara noastră [1]. Această metodă, însă, dă erori mari (în special la conţinuturi mici), necesită un consum de reactivi, materiale şi energie ridicat şi prezintă pericol de îmbolnăvire profesională (intoxicaţie cu plumb).

Din aceste motive, în ultimul timp s-au studiat alte metode de analiză pentru dozarea aurului din produsele miniere, cu scopul de a reduce sau a elimina neajunsurile metodei docimazice. Dintre aceste metode putem aminti cea spectrofotometrică de absorbţie şi cea spectrofotometrică de absorbţie atomică, cu performanţe superioare metodei docimazice.

În prezenta lucrare ne-am propus să comparăm erorile care pot apare la aceste trei metode de analiză, în vederea alegerii celei optime, corespunzătoare pentru controlul analitic în industria minieră.

Erorile metodei docimazice

Fiind o metodă de analiză foarte veche, erorile acestei metode sînt bine studiate [2—9]. S-a constatat, că apar în general erori negative, datorită pierderilor de aur în diferite faze ale analizei. Apariţia erorilor se datorează următoarelor cauze:

— variaţii ale conţinutului de aur în proba de analizat; mărimea acestor erori în funcţie de conţinutul de aur a probei a fost stabilit prin analiza corelaţională [7]. S-a constatat, că în domeniul 0,3—100 g/t Au, eroarea relativă variază între 100—10%;

— variaţii în compoziţia generală a probelor de analizat poate să introducă erori serioase [10]. Prin analiză dispersională s-a stabilit, că la un conţinut identic de aur, probele tip pirită prezintă erori negative de 35—42%, faţă de probe tip silicaţi; probe tip galenă dau erori negative de 9%, faţă de silicaţi, iar eroarea de determinare între probe tip silicaţi şi tip carbonaţi este neglijabilă.

— distribuţia neuniformă a aurului în proba de analizat poate provoca erori între 3—30%; mărimea acestei erori variază invers proporţional cu concentraţia;

— pierderi de aur în procesul de analiză propriu-zis, în medie de 2—18%. La faza de topire se pierd prin zgurificare şi pe pereţii creuzetului de topire 0,5—2,5%; pierderi de volatilizare sînt reduse (0,1%). La faza de cupelare se raportează pierderi între 0,5—7%, datorită absorbţiei în cupelă şi a volatilizării. Dizolvarea bobiţei poate fi însoţită de pierderi mecanice, de ordinul a 0,7—7%. Natura acestor pierderi s-a stabilit cu ajutorul trasorului radioactiv, Au^{198} [10].

Se constată deci, că natura erorilor metodei docimazice este de o complexitate mare, şi se poate atribui atît probelor de analizat, cît şi metodei propriu-zise, fiind în general de ordinul zecilor de procente.

Erorile metodei spectrofotometrice de absorbţie

Dozarea spectrofotometrică a aurului este posibilă, existînd metode foarte numeroase şi variate. O cuprinzătoare trecere în revistă a lor este dată în lucrările lui B e a m i s h [11—13], şi S a n d e l l [14]. Din numărul mare de reacţii de culoare date de aur, cea mai mare utilizare a căpătat-o cea cu rodamina B şi *p*-dimetilamino-benziliden-rodanină (PDBR). Metodele spectrofotometrice cunoscute nu permit determinarea directă a aurului la concentraţii în care aceasta se găseşte în minereurile de analizat. De aceea, înainte de determinarea propriu-zisă este necesară solubilizarea şi concentrarea aurului.

În cele mai multe cazuri, solubilizarea aurului se realizează cu apă regală, care după datele din literatură are o eficienţă de 98,0—99,5% [2]. În reziduul insolubil rămîn numai 0,5% Au.

Metodele de concentrare sînt de asemenea foarte numeroase şi variate [2, 6, 15], cele mai răspîndite fiind coprecipitare cu telur, caracterizată prin recuperări de 99,7—99,9%, şi adsorbţie pe cărbune activ, asupra eficienţei căreia nu există date în literatură.

În cadrul Institutului nostru am dezvoltat o metodă de dozare spectrofotometrică a aurului, pentru domeniul de concentraţie 0,1—40,0 g/t Au, a cărei principiu este următorul: 10 g probă de analizat se tratează cu apă regală în vederea solubilizării aurului, care este îmbogăţit apoi prin adsorbţie pe cărbune activ, şi dozat spectrofotometric cu *p*-dimetilamino-benziliden-rodanină (PDBR), după calcinarea şi dizolvarea cărbunelui.

La aplicarea acestei metode putem conta pe apariţia unor erori din următoarele cauze:

— la probele de analizat, sînt variaţii de conţinut, neomogenitate;
— pierderi la dezagregare;
— pierderi la îmbogăţire prin adsorbţie pe cărbune activ;
— pierderi la calcinarea cărbunelui activ;
— erori de fotometrare.

Natura şi mărimea erorilor cauzate de proba de analizat fiind studiate la erorile metodei docimazice, ne vom ocupa în continuare cu evaluarea celorlalte surse de erori.

Determinarea pierderilor şi a erorilor în diferite faze s-a efectuat cu ajutorul trasorului radioactiv Au^{198} printr-o metodă relativă, măsurînd activităţile probelor marcate luate din diferite faze, înainte şi după faza studiată. Diferenţa de activitate măsurată în imp/min a fost exprimată în procente, stabilind astfel randamentul fazei respective.

Reactivi

— preparatul de Au^{198} cu următoarele caracteristici: soluţie de Au coloidal, concentraţia 2,43 mg/ml, stabilizat cu gelatină; activitatea specifică—12 μCi/ml $\pm$ 10%;
— apă regală;
— cărbune activ;

— acid clorhidric 0,1 N;
— soluție de bază Au^{198}: 5 ml din preparatul inițial se diluează la 1000 ml cu HCl 0,1 N. Un ml conține 12,15 μg Au.

Aparatură

— instalație de numărare automată NZQ 615 cu castel de plumb și teleimprimator;
— contor Geiger-Müller.

Determinarea pierderilor în faza de dezagregare

După datele din literatură [2] pierderile la această fază sînt neglijabile, recuperările fiind de 99,7—99,9%. Controlul acestei faze este posibil numai după activarea cu neutroni a aurului din proba de studiat și separarea radiochimică a acestuia, lucru nerealizabil în laboratorul nostru.

Faza de dezagregare include și o fierbere cu apă regală, pe baie de apă, timp de o oră. Avînd în vedere, că în această fază se formează $HAuCl_4$ volatil la 280 °C, putem conta pe pierderi din această cauză.

În vederea studierii pierderilor și în funcție de concentrația aurului, din soluția de bază au fost preluate alicote corespunzătoare la diferite concentrații de aur, raportate la 10 g cîntărire proba inițială, rezultînd următoarea scară de concentrație: 0,48, 1,44, 4,32, 12,98 și 38,88 g/t Au, care cuprinde majoritatea concentrațiilor întîlnite în practică. Alicotele au fost completate la 60 ml cu apă regală. După fierbere de 1 h pe baie de apă, s-a completat la 300 ml cu apă (ca să se respecte concentrația de 20% apă regală înainte de adsorbție), și s-a măsurat activitatea unui volum constant de soluții înainte și după fierbere, în condiții de geometrie identică. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 1.

Se constată pierderi medii de 2,74%; la nivele de concentrație 0,48—1,44 g/t pierderile nu sînt semnificative. Nu se constată variația pierderilor în funcție de concentrație.

Determinarea pierderilor în faza de adsorbție.

Cu toate că adsorbția pe cărbune activ este o metodă de îmbogățire foarte răspîndită, există puține date în literatură privind condițiile optime ale adsorbției (mediu optim, cantitatea de cărbune activ utilizat, volumul soluției din care se face adsorbția, durata și temperatura procesului).

Mediul optim este considerat de unii autori apa regală de 1—20% [16].

Concentrația optimă a fost verificată de noi printr-o metodă spectrofotometrică. În acest scop s-au pregătit soluții cu 5, 10, 15, 20, 25, 30% apă regală, adăugînd în fiecare 0,26 μg Au. Soluțiile s-au agitat cu 0,5 g cărbune activ timp de 30 min la temperatura camerei după care s-a filtrat cărbunele, s-a calcinat, s-a dizolvat din nou în apă regală. Concentrația de Au a reziduului calcinat și a filtratului s-a determinat spectrofotometric cu PDBR [14]. Rezultatele sînt prezentate pe figura 1.

Se constată, că mediul optim pentru adsorbție este apa regală 20% (cel mai mare semnal obținut în reziduu, și cel mai scăzut în filtrat). În urma acestor constatări, la determinarea pierderilor în faza de adsorbție s-a lucrat numai la concentrația optimă de apă regală de 20%. S-au pregătit soluții cu Au^{198} avînd concentrații de 0,48, 1,44, 4,32, 12,98 și 38,88 g/t în apă regală 20%, s-a adăugat 0,5 g cărbune activ și s-a agitat 30 min la temperatura camerei. S-a măsurat activitatea soluțiilor înainte și după efectuarea adsorbției, filtrînd cărbunele activ. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 2. Pierderile medii sînt de 6,83%, randamentul de recuperare a aurului pe cărbune fiind 93,17%. Se poate observa variația pierderilor invers proporțională cu creșterea concentrației: cea mai mare pierdere se constată la concentrația cea mai scăzută.

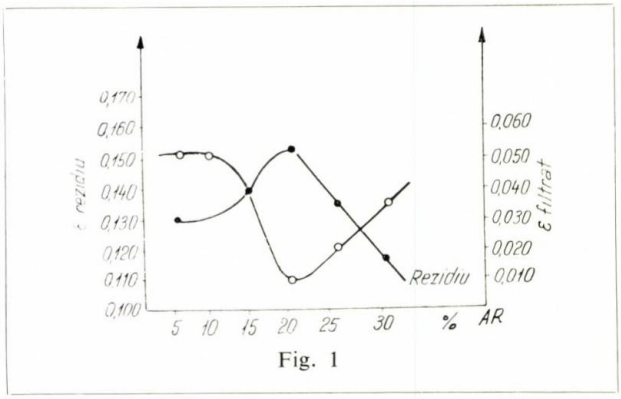


Fig. 1

Determinarea pierderilor în faza de calcinare

Nu există date în literatură privind pierderile în această fază. În vederea determinării pierderilor în această fază, cărbunele activ, pe care este concentrat aurul marcat, filtrat în faza precedentă, se calcinează în curent de aer la 500—600°C. Reziduul după calcinare s-a dizolvat în apă regală, și după diluare la un volum convenabil s-a măsurat activitatea soluțiilor în condiții standard. Rezultatele măsurătorilor sînt prezentate în tabelul 3. Pierderile medii sînt de 3,90%, care arată o recuperare de 96,10%, la concentrații mici, (0,48—1,44 g/t) pierderile sînt nesemnificative. Se poate constata o creștere ușoară a pierderilor odată cu creșterea concentrațiilor de aur. Pierderile totalizate pe faze de analiză sînt prezentate în tabelul 4. Media pierderilor este de 13,78% rezultînd un randament de recuperare în medie de 86,22%. Sursele de pierderi după părerea noastră, cu excepția fazei de fierbere, sînt de natură mecanică, provenind din imposibilitatea filtrării cantitative a cărbunelui activ de finețe mare, (la faza de filtrare) sau din insuflarea cărbunelui la aprinderea bruscă a lui la faza de calcinare.

Din punct de vedere analitic, randamentul de recuperare de 86,22% denotă, că rezultatele obținute prin această metodă

Tabelul 1

Concentrația Au, g/t	Nr. probelor paralele	Timp de măsură, min.	Nr. net de impulsuri/minut înainte de fierbere			Media, imp/min	Nr. net de impulsuri/minut după fierbere			Media, imp/min	Pierderi de aur, %
0,48	3	5	132	128	130	130	129	126	123	126	NS
1,44	3	5	132	136	134	134	124	129	131	128	NS
4,32	3	1	358	361	358	3,58	331	334	345	340	5,03
12,98	3	1	817	840	837	828	772	795	781	786	5,08
38,88	3	1	2166	2210	2224	2200	2096	2130	2127	2121	3,60

Tabelul 2

Concentrația Au, g/t	Nr. probelor paralele	Timp de măsură. min.	Nr. net de impulsuri/minut înainte de adsorbție			Media, imp/min.	Nr. net de impulsuri/minut a filtratului după adsorbție			Media imp/min	Pierderi de aur, %
0,48	3	5	129	126	123	126	14	14	20	16	12,69
1,44	3	5	124	129	131	128	10	14	12	12	9,37
4,32	3	5	331	344	345	340	20	16	21	19	5,58
12,98	3	5	772	795	781	786	24	30	24	26	3,43
38,88	3	1	2096	2130	2127	2121	59	70	69	66	3,10

Tabelul 3

Concentrația Au, g/t	Nr. probelor paralele	Timp de măsură, min	Nr. net de impulsuri/minut corespunzător cantității de aur adsorbit			Media, imp/min	Nr. net de impulsuri/minut după calcinarea cărbunelui și dizolvarea aurului			Media, imp/min	Pierderi de aur, %
0,48	3	5	101	115	114	110	98	115	105	106	NS
1,44	3	5	126	107	115	116	100	117	113	110	NS
4,32	3	1	335	310	319	321	287	315	304	302	5,91
12,98	3	1	738	780	762	760	717	719	691	709	6,71
38,88	3	0,5	2015	2086	2064	2055	1883	1940	1916	1913	6,90

Tabelul 4

Concentrația Au, g/t	Pierderi în fazele analizei, %				Pierderi totale, %	Recuperare de aur, %	Observații
	Dezagregare	Fierbere	Adsorbție	Calcinare și dizolvare			
0,48	0,3	NS	12,69	NS	12,99	87,01	NS = diferențe nesemnificative
1,44	0,3	NS	9,37	NS	9,67	90,34	
4,32	0,3	5,03	5,58	5,91	16,82	83,18	
12,98	0,3	5,08	3,43	6,71	15,52	84,48	
38,88	0,3	3,60	3,10	6,90	13,90	86,10	
Media	0,3	2,74	6,83	3,90	13,78	86,22	

vor fi totdeauna afectate de erori negative de 13,78% în medie, denaturînd astfel conținutul real. Îmbunătățirea randamentului de recuperare este realizabilă acționînd asupra fazei de filtrare prin transferarea cît mai completă a cărbunelui pe filtru, și asupra fazei de calcinare, prin uscarea filtrului înainte de calcinare, evitarea aprinderii bruște și efectuarea calcinării cu temperatură uniform crescîndă.

Determinarea erorilor fazei de fotometrare

Reacția de culoare folosită pentru determinarea spectrofotometrică a aurului este cea cu *p*-dimetilamino-benzilidenrodanină (PDBR) [14]. Coloratia roșie-violetă se dezvoltă cel mai intens în mediu de HCl 0,12 M, atingînd maximul de intensitate după 15 min, fiind stabil 1—2 min. Compusul colorat este fotosensibil. Legea lui Lambert-Beer își păstrează valabilitatea în domeniul 0,002—0,8 μg/ml Au.

În lucrările care se ocupă de dozarea aurului prin această metodă se atrage atenția asupra respectării foarte riguroase a tuturor condițiilor de lucru (mediu, timpul necesar pentru dezvoltarea coloratiei), abaterile de la condițiile optime introduc erori serioase. Eroarea determinărilor cu PDBR, conform datelor din literatură este de ±5% [14].

Respectînd foarte riguros cerințele pentru condiții optime, s-a verificat eroarea de reproductibilitate la fotometrarea complexului colorat, în domeniul de concentrație indicat mai sus. Rezultatele sînt reprezentate în tabelul 5.

Se constată erori medii de reproductibilitate de 5,80%, apropiate de datele din literatură. Eroarea suferă variații invers proporționale cu creșterea concentrației, de la 14,1% la 0,05 μg/ml Au pînă la 2,7% la 1,0 μg/ml Au.

Bilanțul erorilor metodei spectrofotometrice de dozare a aurului, cuprinde erorile (pierderile) fazelor de îmbogățire și dezagregare, și erorile de fotometrare, totalizînd 10—15% eroare de reproductibilitate.

Erorile metodei spectrofotometrice de absorbție atomică

Avantajele spectrofotometriei de absorbție atomică: sensibilitate mare, lipsa interferențelor, posibilitatea relativ ușoară de solubilizare a aurului, eroare redusă de analiză, au dus la apariția multor metode de dozare a aurului din minereuri prin această metodă. O sinteză excelentă a acestor publicații se găsește în lucrarea lui B e a m i s h [17].

Din lucrări publicate se desprind două tendințe în legătură cu dozarea aurului: dozarea directă după solubilizare cu apă regală sau după cianurare și dozarea după diferite metode de îmbogățire (coprecipitare, extracție).

Erorile ce pot apărea la metode directe sînt pierderile de solubilizare și erori de fotometrare.

Erorile de solubilizare

Pierderile ce se pot ivi la solubilizarea cu apă regală au fost discutate anterior, din care rezultă pierderi reduse, 0,1—0,3%.

Solubilizarea cu soluții diluate de cianură, în prezența CaO și a oxigenului atmosferic, este un procedeu foarte convenabil, preferat de mulți autori. Se consideră că o extracție cu cianură este completă chiar după 20—30 min de agitare a probei cu solventul [17—19]. Dezavantajul procedeului de solubilizare cu cianură constă în faptul că nu se poate aplica decît la acele probe unde aurul se găsește sub formă nativă.

O altă sursă de erori, care se ivește în legătură cu solubilizarea aurului, este posibilitatea trecerii în soluție a particulelor fine și foarte fine din sterilul probei de analizat. Aceste particule, fiind constituite din silicați, în flacără se produce emisie de benzi moleculare de SiO, care se suprapune peste domeniul spectral, în care se găsește linia analitică a aurului (240—247 nm). Din această cauză se obțin rezultate mai mari ca realitatea. De aceea după terminarea fazei de dezagregare este necesară filtrarea soluțiilor printr-un filtru dens, sau centrifugarea lor.

Erorile metodelor de îmbogățire

În vederea creșterii sensibilității metodelor, se aplică deseori diferite metode de îmbogățire, dintre care cele mai răspîndite sînt coprecipitarea cu telur și extracția cu diferiți solvenți organici.

Tabelul 5

Concentrația Au, μg/ml	Nr. probelor paralele	Deviația standard	Coeficient de variație, %
0,05	5	0,0026	14,1
0,2	5	0,0041	8,0
0,5	5	0,0018	1,4
0,8	5	0,0052	2,8
1,0	5	0,0051	2,7
Media			5,80

Tabelul 6

Varianta cu apă regală				Varianta cu cianurare			
Concentrația Au p.p.m.	Nr. probelor paralele	V, %		Concentrația Au p.p.m.	Nr. probelor paralele	V, %	
2,3	5	0,33	14,3	0,5	5	0	0
5,9	10	0,65	11,1	0,68	5	0,043	5,6
10,4	6	0,79	7,9	2,1	5	0,034	1,7
44,4	7	2,81	6,4				
100,0	5	1,0	1,0				

După datele lui Beamish [2], coprecipitarea cu telur dă un randament de recuperare de 99,7—99,9%; Beyermann [6], raportează randamente mai slabe, de numai 92—93%.

Metodele extractive în solvenți organici sînt preferate de mulți autori mulțumită sensibilității lor, mărite de 5—7 ori față de metodele în solvenți apoși [17, 18]. La extracția complexului $HAuBr_4$ în eter, Beyermann indică randamente de recuperare de 99,8%; extracția cu acetat de etil, metilizobutilcetonă, tributilfosfat și benzen se caracterizează prin randamente mai slabe, 94—96%.

Erorile de fotometrare

Acestea intră în pondere scăzută în bilanțul total al erorilor. În cazul în care concentrația de aur este mai mare ca limita de detecție (în general 0,2 p.p.m.), în intervalul optim pentru care legea lui Lambert — Beer își păstrează valabilitatea, trebuie să contăm cu erori mici de fotometrare, de ordinul a cîtorva procente eroare relativă.

Acțiunea diferiților factori asupra preciziei determinărilor de aur a fost studiată foarte amănunțit de Khalifa, Svehla și Erdey [20]. S-a urmărit influența presiunii aerului, a lățimii fantei și a prezenței Cd, Cu, Bi, Pb, Fe, Al, Zn, Mn, Co, Ni, Mg, Ca, Sr, Ba, Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-. În domeniul 5—50 p.p.m., eroarea relativă a fotometrării variază între 8,56—1,83%, invers proporțional cu concentrația. Prezența elementelor studiate nu are influență semnificativă asupra preciziei.

În Institutul nostru s-a elaborat o metodă de dozare a aurului prin absorbție atomică, folosind ambele metode de solubilizare, precum și metoda directă și după îmbogățire prin adsorbție pe cărbune activ [21]. În cadrul acestei lucrări s-au urmărit erorile de reproductibilitate a fotometrării, atît în soluții acide, cît și în soluții cu cianură. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 6.

Datele obținute indică variația invers proporțională a erorii de fotometrare cu concentrația; varianta cu cianurare prezintă reproductibilități mai bune. Se constată încadrarea valorilor obținute în limitele indicate de literatură.

Făcînd un bilanț al erorilor metodei de absorbție atomică, se poate constata că ele, în general, reprezintă cîteva procente, fiind compuse din pierderile de solubilizare sau îmbogățire și din erorile de fotometrare.

Concluzii

Din compararea erorilor metodelor studiate (docimazie, spectrofotometrie, absorbție atomică) se arată că acestea în general au sens negativ și se datoresc următoarelor cauze:

— variații în conținutul de aur al probelor analizate, repartiții neuniforme ale aurului în aceste probe și variații în compoziția generală a lor (erori ce se datoresc probelor de analizat);

— imperfecțiunea metodelor de separare și îmbogățire: metoda docimazică este afectată de pierderi de acest gen în medie de 18%, cea spectrofotometrică dă erori negative de 14%, iar absorbția atomică produce erori medii de 6,4%;

— reproductibilitatea fazei propriu-zise de determinare (cîntărire, fotometrare) intră cu pierdere redusă în bilanțul total al erorilor, fiind aproximativ uniformă la toate cele trei metode studiate. În privința alegerii celei mai optime dintre metodele studiate, rezultatele experimentale pledează în favoarea absorbției atomice, care se caracterizează prin erorile cele mai scăzute de analiză.

Bibliografie

1. *** Standard de Stat. Minereuri și concentrate. Determinarea conținutului de Au și Ag. 2901—68.
2. Chow, A. și Beamish, F. F., Talanta **14**, 1967, p. 219.
3. Simon, F. O. și Millard, H. T., Anal. Chem. **49**, 1968, p. 1 150.
4. Kim, J. I., Kim, J. C. și Chang, W. P., Daeham Hwakak Hwoejee **7**, 1963, p. 165.
5. Shima, M., Radioisotopes (Tokio) **5**, 1957, p. 1.
6. Beyermann, K. Z., Anal. Chem. **200**, 1964, p. 183.
7. Ilica, D., Studii de statistică, 1964, p. 350.
8. Coxon, C. A., Veway, C. J. și Loch, D. N., J. of the African Institute of Min. and metalurg. **63**, 1962, p. 546.
9. Rawling, B. S., Amos, M. D. și Greaves, M. C., Bull. of The Instit. of Min and Metalurg. nr. 659, 1961.
10. Mihalka, St., Dozarea aurului din minereuri prin metode fizico-chimice. Studiu ICPMMN, 1968.
11. Beamish, F. F., The analytical chemistry of the noble metals. Interscience, N.Y., 1966.
12. Beamish, F. F., Anal. Chem. **33**, 1961, p. 1 059.
13. Beamish, F. F., Talanta, **12**, 1965, p. 789.
14. Sandell, F. B., Colorimetric determination of traces of metals. Interscience, N.Y., 1959.
15. Beamish, F. F., Talanta **14**, 1967, p. 991.
16. Markova, N. V. și Poltorihina, A. K., Trudî Instituta TNIGRI vîp. 60, 1964.
17. Beamish, F. F., Lewis, C. L. și van Lon, I. C. Talanta **16**, 1969, p. 1.
18. Simmons, F. C., Atomic Absorbtion Newsletter **4**, 1965, p. 281.
19. Olson, A. M., Atomic Absorbtion Newsletter, **4**, 1965, p. 278.
20. Khalifa, H., Svehla, G. și Erdey, L., Talanta **12**, 1965, p. 703.
21. Colios, E. și Mihalka, St., Chimie analitică, **1**, 1971, p. 100

* * *

Notă

În Revista de chimie nr. 8 din 1975 Brevetul nr. 57393 de la p. 710 are ca temă, Procedeu pentru prepararea 2-etilhexanalului și nu 2-etilhexanului așa cum a apărut. Autorii brevetului sînt: Cornel Todereanu, Baka Lojos Raduly, Emilian Georgescu, Maria Magdalena Panaitescu, Voichița Irodita Vitca și Stelian Gherasim Ichim.

Noi acte normative care reglementează activitatea de prevenire și stingere a incendiilor

În acest an, au intrat în vigoare Decretul Consiliului de Stat al R.S.R. din 24.XII.1974 nr. 232 cu privire la prevenirea și stingerea incendiilor și Hotărîrea Consiliului de Miniștri nr. 1653, din 23 decembrie 1974, prin care s-a aprobat Regulamentul de organizare, încadrare și funcționare a formațiilor civile de pompieri.

Noile acte normative vin să creeze un cadru juridic unitar de organizare și desfășurare la un înalt nivel calitativ a acestei activități.

Plecînd de la ideea că apărarea împotriva incendiilor constituie o problemă de interes național, Decretul 232 statuează îndatorirea patriotică și obligația, în același timp, a tuturor cetățenilor de a participa cu mijloacele de care dispun la activitatea de prevenire și stingere a incendiilor, stabilește sarcinile și răspunderile ce revin ministerelor, celorlalte organe centrale, în organizarea, îndrumarea și controlul acestei activități, precizează obligațiile unităților socialiste pentru respectarea normelor de prevenire și stingere a incendiilor.

Potrivit decretului, răspunderea pentru luarea măsurilor de prevenire și stingere a incendiilor o au miniștrii, directorii generali și directorii centralelor și ai celorlalte unități asimilate acestora, conducătorii întreprinderilor.

Decretul precizează că ministerele și celelalte organe centrale au obligația să organizeze, să îndrume și să controleze activitatea de prevenire și stingere a incendiilor în cadrul competenței ce le revine, să emită norme de prevenire și stingere a incendiilor și norme de dotare cu mașini, instalații, utilaje, aparatură, echipament de protecție și substanțe de stingere pentru unitățile subordonate.

În decret, se menționează, de asemenea, că ministerele și celelalte organe centrale, care au în subordine unități de cercetare-proiectare, sînt obligate să ia măsuri pentru ca în planurile anuale și de perspectivă ale acestora să se prevadă teme de cercetare-proiectare privind noi metode și mijloace de prevenire și stingere a incendiilor.

Decretul stabilește o serie de obligații și pentru conducătorii organizațiilor de proiectare, de execuție și beneficiarii de investiții. Conducătorii organizațiilor de proiectare, șefii de proiecte și proiectanții au obligația să prevadă în documentațiile tehnico-economice măsurile necesare de prevenire și stingere a incendiilor conform actelor normative în vigoare. Conducătorii organizațiilor de execuție a lucrărilor de construcții și personalul acestora răspund de luarea și îndeplinirea măsurilor de prevenire și stingere a incendiilor, începînd cu organizarea șantierelor și terminînd cu probele de punere în funcțiune a construcțiilor respective. Beneficiarii de investiții și comisiile de recepție au obligația să verifice modul în care au fost respectate, la execuția lucrărilor, prevederile din documentațiile tehnice referitoare la prevenirea și stingerea incendiilor și dacă instalațiile de semnalizare și stingere a incendiilor sînt în stare de funcționare.

Decretul subliniază, totodată, obligativitatea organizațiilor socialiste ca toate bunurile pe care le produc și care sînt vulnerabile la incendii să fie livrate însoțite de prescripții privind utilizarea lor și măsurile care trebuie respectate la depozitare, transport, manipulare, exploatare și întreținere.

Prin decret s-a reglementat modul de constituire și funcționare a comisiilor tehnice de prevenire și stingere a incendiilor și a formațiilor civile de pompieri, precum și participarea la stingerea incendiilor la obiectivele mari, pe baza planurilor unice de intervenție, a miliției, gărzilor patriotice, formațiilor civile de apărare locală antiaeriană și a detașamentelor de pregătire a tineretului pentru apărarea patriei.

Decretul obligă organizațiile socialiste și celelalte persoane juridice să desfășoare în rîndul personalului din subordine activități susținute instructiv-educative pentru prevenirea incendiilor și precizează în același timp că persoanele încadrate în muncă sînt obligate să îndeplinească măsurile și sarcinile de prevenire și stingere a incendiilor.

Regulamentul aprobat prin Hotărîrea Consiliului de Miniștri nr. 1653 stabilește criteriile de constituire și încadrare a formațiilor civile de pompieri, astfel încît să asigure cuprinderea unitară și complexă a tuturor obiectivelor și localităților și desfășurarea unei intense activități pentru respectarea riguroasă a normelor și măsurilor de prevenire și stingere a incendiilor. Regulamentul menționează că la obiectivele mari, care prezintă pericol de incendiu, posturile de șefi de formații civile de pompieri să fie încadrate cu tehnicieni. În ceea ce privește pregătirea șefilor formațiilor civile de pompieri, regulamentul precizează că instruirea acestora se face de către ministere, celelalte organe centrale și comitetele executive ale consiliilor populare județene. Se prevede ca, anual, să se organizeze instructaje, pe județe, timp de 4—10 zile, cu șefii de formații din unitățile socialiste și localități, iar la intervale de 3—5 ani, cu șefii de formații pe ramurile de producție, prin cursuri de reciclare cu durata de 15—30 de zile, urmate de testare și atestare pe post.

Noile reglementări vin să răspundă unui deziderat major, acela de a perfecționa și a îmbunătăți în continuare activitatea de apărare împotriva incendiilor în industria chimică. Este necesar ca toți factorii de răspundere care au atribuții pe linia asigurării securității obiectivelor chimice și localităților împotriva incendiilor să acționeze cu toată hotărîrea pentru cunoașterea acestor acte normative și traducerea lor în viață.

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Aspecte economice în utilizarea îngrășămintelor chimice

Industria de îngrășăminte chimice a înregistrat printre celelalte ramuri ale industriei chimice, cei mai mari indici de creștere a prețurilor materiilor prime. Astfel, în ultimii doi ani prețul hidrocarburilor necesare industriei îngrășămintelor cu azot a crescut de peste trei ori, iar prețul rocilor fosfatice necesare îngrășămintelor cu fosfor a crescut de peste patru ori, intervenind cu influențele respective asupra prețului îngrășămintelor chimice destinate agriculturii. Într-o astfel de situație, pentru ca utilizarea îngrășămintelor să nu devină prohibitivă se pune foarte serios problema creșterii efectului util al acestora în comparație cu situația actuală, pentru a menține sau chiar a mări eficiența economică în agricultură. În acest scop, în străinătate s-au inițiat numeroase cercetări pentru sporirea efectului util.

Dintre toate grupele de îngrășăminte, la cele azotoase se înregistrează efectul util cel mai redus, respectiv, pierderile cele mai mari, datorită solubilității lor mari. În sol ionul NO_3 prezintă o mare mobilitate și în afara pierderilor determinate de solubilitate, o parte este consumată de bacterii care îl transformă în azot elementar restituindu-l atmosferei. Îngrășămintele fosfatice fiind și mai greu solubile și nefiind distruse de bacterii prezintă un efect util mai mare, așa încît acțiunea de îmbunătățire a eficienței economice în utilizarea îngrășămintelor s-a axat în special pe îmbunătățirea formelor de condiționare a îngrășămintelor cu azot.

În această acțiune cercetările s-au axat atît pe introducerea unor inhibitori de nitrificare în cazul ureei pentru a micșora pierderile provocate de microorganismele din sol cît și pe acoperirea granulelor de îngrășăminte cu pelicule cu solubilitate redusă. Printre produsele folosite în acest scop, se menționează: produsele de condensare ureoformaldehidice, care hidrolizează lent după introducerea lor în sol, izobutilidendiureea și oxamida; prețul de cost ridicat al ultimelor două, împiedică utilizarea lor pe scară largă. Dintre produsele ieftine care pot fi folosite pentru reducerea solubilității îngrășămintelor cu azot, se pare că sulful prezintă cele mai multe avantaje. Un prim avantaj, care nu trebuie deloc neglijat în actuala conjunctură a prețurilor materiilor prime pe plan mondial este acela că nu se întrevăd creșteri importante ale prețului sulfului în anii următori. În al doilea rînd se pare că suprafața solurilor deficiente în sulf este în creștere așa încît un îngrășămînt de tipul ureei granulate cu o peliculă de sulf are un dublu rol nutritiv, atît în azot, cît și în sulf. Un al treilea avantaj constă în faptul că prin acoperirea ureei cu o peliculă de sulf se elimină complet tendința de aglomerare și se îmbunătățește compatibilitatea acesteia cu alte îngrășăminte, ca, de exemplu, cu superfosfatul triplu, cu care ureea în condiții normale reacționează cu formarea unei mase lichide sau semilichide. Un astfel de îngrășămînt a fost comercializat de acum trei ani și s-a aplicat la culturi cu irigații frecvente dînd rezultate foarte bune. Acest îngrășămînt, industrializat de către ICI are un conținut în azot de 30,4—33,6% un conținut în sulf de 27—34%, o densitate în vrac de 800 kg/m^3, respectiv, 1,3 m^3/t și se prezintă sub formă de granule sferice.

Grupul nord-american TVA a pus la punct o tehnologie de acoperire a ureei care constă în: granulele de uree sînt încălzite la temperatura de 50—80 °C într-un cuptor rotativ, apoi sînt trecute printr-o instalație de acoperire unde întîlnesc un curent de sulf topit atomizat, încălzit la 155 °C. Aparatul în care are loc acest proces este cilindric, orizontal și rotativ. În interior la partea superioară el este echipat cu o paletă fixă de distribuție care obligă granulele de uree să curgă pe un plan vertical prin care se injectează cu ajutorul unor duze sulf topit. Distanța dintre duzele ce injectează particulele fine de sulf topit și planul de curgere al granulelor este de 13 cm. Sulful topit este injectat cu ajutorul unei pompe cu cilindrii opuși, la o presiune de 100—150 at. Inițial sulful se injecta la presiuni mai mici și se folosea aer cald pentru a se realiza pulverizarea. Prin folosirea sulfului la presiune se elimină ceața de sulf formată la pulverizarea cu aer cald precum și pericolul de aprindere. Granulele de uree acoperite cu sulf, conținînd în medie 13—16% sulf părăsesc aparatul la temperaturi cuprinse între 75 și 95 °C și sînt trimise într-un alt tambur rotativ în care are loc acoperirea granulelor prin pulverizare cu parafină care este injectată în stare topită la temperaturi de 75—110 °C. Cantitatea de parafină aplicată pe suprafața granulei reprezintă 2% din greutatea acesteia și are scopul de a etanșa eventualele mici crăpături formate în pelicula de sulf. Granulele de îngrășăminte pulverizate cu parafină sînt apoi trecute printr-un răcitor în pat fluidizat unde sînt răcite de la 70—90 °C la o temperatură sub 40 °C. Apoi sînt condiționate cu diatomită.

Solubilitatea acestui îngrășămînt se determină prin imersarea unei probe de 50 g în 250 ml apă la o temperatură constantă de 37,8 °C timp de șapte zile măsurîndu-se apoi cantitatea de îngrășămînt dizolvată. Cele mai bune rezultate au dus la concluzia că se pot realiza cu ușurință îngrășăminte la care s-a constatat că după șapte zile nu se dizolvă mai mult de 20% din cantitatea folosită. S-au realizat produse la care solubilitatea nu depășește 1% zilnic. Din probele făcute în sol a rezultat că la noile produse nu este necesară încorporarea de bactericide, întrucît nu apar în sol excese de îngrășăminte care să fie oxidate la azot molecular. În cazul în care se renunță la acoperirea cu parafină pentru asigurarea unui efect util egal este necesară o peliculă mai groasă de sulf, respectiv o creștere a conținutului de sulf a îngrășămîntului de la 14—16% la 20—24%. Cercetările continuă și în prezent pe linia reducerii cantității de sulf pentru acoperire.

Din datele culese din instalația-pilot, rezultă că o instalație industrială cu o capacitate de producție de 270 t uree cu peliculă de sulf și parafină pe zi ar costa circa trei milioane dolari. Dacă se aplică numai pelicula de sulf și se renunță la pelicula de parafină, costul instalației la aceeași capacitate de producție se reduce la două milioane de dolari.

Ureea acoperită cu sulf costă în medie, la un același conținut de azot, cu circa 25% mai scump. Acest nou tip de îngrășămînt prezintă totuși în unele cazuri avantaje importante. Astfel, în cazul culturilor de orez în care solul este inbibat cu apă, noul sortiment constituie singura cale eficientă de introducere a azotului în sol. De asemenea noul sortiment este util la culturile de legume irigate, precum și la acele culturi cu perioada lungă de creștere la care administrarea îngrășămintelor uzuale se face în mai multe etape.

Noul îngrășămînt se va fabrica pe scară industrială în Canada, Coreea de Sud, Japonia precum și în Indonezia. Este de menționat în încheiere că punerea la punct a acestei tehnologii care mărește eficiența economică a îngrășămintelor cu azot pentru anumite culturi, a durat 12 ani.

(Nitrogen nr. 94/1975)

Perspective în industria petrochimică

Creșterea rapidă a prețului țițeiului în ultimii doi ani și fenomenul de stagnare în dezvoltarea producției pe de o parte și scăderea consumului de produse pe de altă parte, a avut în țările capitaliste dezvoltate, o influență negativă și în industria petrochimică. În SUA, de exemplu, în industria petrochimică se lucrează și în prezent la un nivel de producție mult sub posibilitățile capacităților de producție existente. Astfel, producția de etilenă, care este unul din produsele cele mai reprezentative ale industriei petrochimice a atins în primul trimestru al anului 1975, 90% din producția realizată în același trimestru al anului 1974, iar producția de polietilenă a atins în primul trimestru al anului 1975 78% din cea realizată în același trimestru al anului 1974.

Deşi producţia de etilenă este sub nivelul capacităţilor, pînă la sfîrşitul acestui an, în SUA, se vor pune în funcţiune noi instalaţii de piroliză cu o capacitate de producţie suplimentară de 900 000 t/an, iar în 1976, instalaţii noi cu o capacitate de producţie suplimentară de 1 150 000 t/an etilenă.

Experţii apreciază că actuala reducere a consumului va dispare pînă la sfîrşitul acestui an şi că, faţă de creşterea medie anuală a consumului de etilenă de 10,9% în perioada 1960—1974, indicele de creştere mediu anual al consumului de etilenă în perioada 1976—1980 va fi numai de 6—6,5%.

Pentru a face faţă acestei creşteri, marile concerne cu profil petrochimic au prevăzut importante investiţii pentru dezvoltarea capacităţilor de producţie ale instalaţiilor petrochimice. Astfel, la sfîrşitul acestui an Compania Amoco pune în funcţiune o instalaţie de piroliză de 450 000 t/an, iar Compania Mobil pune, de asemenea, în funcţiune o instalaţie de etilenă cu o capacitate de producţie de 100 000 t/an. Compania Shell îşi extinde capacitatea de producţie cu 150 000 t/an. În anul 1976 Compania Arco Chemical îşi extinde capacitatea de producţie cu 600 000 t/an, iar compania Gulf Chemical cu 500 000 t/an. Pentru anul 1977 se prevăd a fi puse în funcţiune, de asemenea, noi capacităţi de producţie pentru etilenă în vederea anticipării creşterii consumului de monomeri din jurul anului 1980. Pentru perioada de după 1980 se prevăd noi creşteri de capacităţi de producţie în industria petrochimică din SUA, axate pe ţiţeiul din Alaska.

Principalul consumator de etilenă este polietilena care preia în medie 40% din producţia de etilenă. Dintre cele două tipuri de polietilenă, la cea de înaltă presiune reducerea producţiei în SUA în primul trimestru al anului 1975 a fost de 28% faţă de acelaşi trimestru al anului anterior în timp ce la cea de joasă presiune reducerea producţiei a fost de numai 17,3%.

Stirenul şi răşinile vinilice preiau în SUA numai 20% din producţia de etilenă. Scăderea producţiei acestora în primul trimestru al anului 1975 în comparaţie cu aceeaşi perioadă a anului 1974 a fost de 45% în cazul polistirenului, 40% în cazul policlorurii de vinil şi de 60% în cazul copolimerilor acrilonitrilbutadienstirenici. Această perioadă de gravă recesiune pentru economia SUA este apreciată de experţi ca un vîrf a cărei intensitate a început să scadă la sfîrşitul semestrului unu.

Recesiunea menţionată este efectul reducerii consumului de bunuri de consum la care materialele plastice constituie principalul material de ambalaj. Preţul de vînzare al etilenei a atins în luna mai 180—220 $/t faţă de 66—132 $/t la începutul anului 1973. Incertitudinea stabilităţii preţurilor materiilor prime şi a desfacerii polimerilor a dus la situaţia, ca şi în cazul livrărilor de lungă durată între contractanţi, că preţurile produselor petrochimice se renegociază lunar şi au fost cazuri cînd s-au renegociat chiar şi săptămînal. În perspectivă se prevede că preţul materiilor prime necesare industriei petrochimice va manifesta o tendinţă de creştere. O tendinţă similară o manifestă şi costul utilajelor, respectiv a instalaţiilor, situaţie care se regăseşte şi în celelalte ţări capitaliste. Astfel în R. F. Germania indicele de preţuri Köbel-Schulze luînd ca bază anul 1962 = 10, se prezintă după cum urmează:

	1973	1974 ianuarie	1974 iunie	1974 decembrie
Vase şi rezervoare	161,8	176,3	177,3	181,8
Maşini şi utilaje	164	179,5	180	185,1
Construcţii	183,5	194,7	197,1	197,1
Instalaţii chimice	160,4	172,8	173,0	176,1

În aceste condiţii preţul de cost al produselor chimice realizate în noile instalaţii este mai mare decît în cele existente, chiar în ipoteza că instalaţiile sînt identice. La aceste costuri, în cazul noilor instalaţii mai trebuie adăugate influenţele în costuri ale instalaţiilor anexe pentru purificarea gazelor şi fluidelor toxice, dat fiind faptul că în toate ţările industrializate, în care poluarea mediului înconjurător a luat proporţii alarmante, noile reglementări au un caracter progresiv în sensul că de la un an la altul limitele maxime de noxe admise sînt într-o continuă scădere.

La extinderea costurilor în perspectivă mai trebuie avute în vedere şi preţul utilităţilor. Apa industrială, aburul şi energia electrică manifestă tendinţe de creştere a preţului datorită creşterii costurilor de exploatare a resurselor energetice aşa încît şi la instalaţiile existente preţul de cost va continua să crească.

Ţinînd seama de toate aceste aspecte experţii nord-americani apreciază că la nivelul anului 1980 preţul etilenei se va situa la 400—500 $/t faţă de 180—220 $/t cît este în prezent, ceea ce reprezintă peste dublul nivelului de preţ actual. Acesta este motivul pe care se bazează în principal extinderea ritmului mai încetinit de dezvoltare a producţiei petrochimice în viitorii cinci ani, în comparaţie cu cel atins în ultimul deceniu. Oricum titularii de investiţii estimează o creştere continuă a necesarului de produse petrochimice, motiv pentru care investesc noi capitaluri în această ramură industrială.

Chem. Ind. 6/75, Chem. Week 22/75

• tehnico-ştiinţifice

Noi orientări în fixarea azotului atmosferic

Creşterea continuă a necesarului mondial de îngrăşăminte cu azot, pentru asigurarea sporului de hrană necesar omenirii, implică cantităţi mereu sporite de hidrocarburi din care se produce gazul de sinteză destinat fabricării amoniacului. În ultimii ani preţul hidrocarburilor a crescut în mod continuu pe plan mondial, influenţînd în mod corespunzător preţul amoniacului şi a îngrăşămintelor cu azot. În această situaţie, în mai multe ţări, au fost iniţiate ample cercetări pentru găsirea unor noi căi de fixare a azotului atmosferic care să nu recurgă la hidrocarburi. Pe de altă parte, sinteza amoniacului este o mare consumatoare de energie şi necesită şi investiţii mari întrucît implică funcţionarea instalaţiilor la presiuni şi temperaturi de lucru ridicate.

Din aceste motive, o parte din cercetări au fost axate pe studierea mecanismului de fixare al azotului atmosferic în natură de către azobacterii a căror culturi se dezvoltă pe rădăcinile unor leguminoase, fixînd azotul în condiţii normale de presiune şi temperatură. Din lucrările publicate pînă în prezent rezultă că din celulele azobacteriilor s-a izolat un sistem enzimatic, nitrogenaza, din care au fost identificate două proteine, una conţinînd fier şi cealaltă conţinînd fier şi molibden.

Este interesant de semnalat faptul că sistemul enzimatic menţionat îşi pierde activitatea în momentul în care bacteria este scoasă de pe rădăcina leguminoasei pe care trăieşte. Pînă în prezent, nu a fost elucidat mecanismul care blochează activitatea enzimei în momentul în care aceasta este separată de celula bacteriei, sau cînd celula bacteriei este îndepărtată de pe rădăcina plantei pe care se dezvoltă. Cercetările continuă atît pentru elucidarea acestui mecanism, cît şi pentru găsirea unor mijloace de a izola enzima activă fie pentru a o folosi pe alte plante, fie pentru a o folosi la fixarea azotului în industrie. O altă gamă de cercetări s-au axat pe realizarea unor compuşi chimici care să reproducă în laborator funcţiunile de fixare a azotului, a nitrogenazei. Pe această linie, un grup de cercetători britanici au realizat o serie de substanţe anorganice capabile să reducă azotul atmosferic la amoniac şi hidrazină. Deşi această realizare nu are pentru moment decît o valoare ştiinţifică, ea poate constitui baza de plecare pentru noi

cercetări care să permită în perspectivă fixarea pe scară industrială a azotului atmosferic la presiuni și temperaturi obișnuite fără a fi necesare hidrocarburile consumate azi în industria amoniacului. În final, complecșii de tungsten și molibden realizați, care furnizează electroni moleculei de azot au același rol ca și moleculele de proteine din nitrogenază. Moleculele de azot bogate în electronii primiți de la complecșii susmenționați primesc în mediu acid protoni, după care se desprind de complecși sub formă de amoniac sau hidrazină. Este de subliniat că atît aminoacizii din nitrogenază care îndeplinesc rolul de reducere a azotului, cît și complecșii anorganici sintetizați în același scop au în molecula lor ioni de molibden, un metal de tranziție care suportă un grad ridicat de oxidare. Complecșii anorganici care au dovedit o activitate ridicată de reducere a azotului și respectiv de fixare sub formă de amoniac, sînt complecșii molibdenului și tungstenului cu fosfine trisubstituite de tipul $W(N_2)_2$ $(PMe_2Ph)_4$ sau de tipul $W(N_2)_2$ $(PMePh)_4$ în care tungstenul poate fi înlocuit cu molibden. Cînd unul din acești complecși dizolvat în metanol este tratat cu acid sulfuric el este oxidat la metal cu formare de amoniac. Dacă drept solvent se utilizează tetrahidrofuranul, din reacție rezultă atît amoniac, cît și hidrazină. După descompunere complexul nu poate fi regenerat, fapt care limitează utilizarea practică a acestei descoperiri. Cele mai bune randamente în fixarea azotului, 94% din care 92% sub formă de amoniac și 2% sub formă de hidrazină au fost obținute prin folosirea complexului cis-$W(N_2)_2$ $(PMe_2Ph)_4$ în mediu de metanol.

Desigur că, aceste realizări nu trebuie considerate decît un început. Nevoile de azot ale omenirii sînt prea mari, iar costul hidrocarburilor consumate, în prezent, pentru fixarea azotului sînt, de asemenea, prea mari pentru ca oamenii de știință să nu fie puși în situația de a găsi o cale mai economică și mai accesibilă de fabricare a amoniacului astfel încît în anii care urmează sînt de așteptat noi rezultate fie pe linia enzimatică, fie pe linia pur chimică.

Nature nr. 5486/1975

Noi auxiliari pentru industria detergenților

Datorită procesului de eutroficare a apelor, în numeroase țări consumatoare de detergenți utilizarea fosfaților ca adjuvanți este din ce în ce mai limitată. Încercările efectuate în urmă cu cîțiva ani cu derivați organici conținînd azot s-au dovedit periculoase din punct de vedere al poluării apelor așa încît, după ce s-au construit instalații pentru fabricarea acestora, produsele au fost abandonate.

Cercetări mai recente au dus la concluzia că fosfații din detergenți pot fi înlocuiți cu trisodiu 2-oxa-1,1,3-propantricarboxilat (OPT) a cărui preparare este acoperită de brevetul nord-american 3865755. Proprietățile sale sînt similare cu cele ale acidului carboximetoxisuccinic (CMOS). OPT urmează a fi industrializat începînd din anul 1978. Pentru fabricarea OPT se folosesc ca materii prime dietilclormalonatul și etilglicolatul de sodiu.

Produsul rezultat este hidrolizat.

Cercetări efectuate recent în R. F. Germania au dus la concluzia că CMOS este mai biodegradabil decît OPT. Specialiștii afirmă că tehnologia actuală trebuie încă îmbunătățită pentru a se ajunge la un preț de cost acceptabil care să permită înlocuirea fosfaților. În cazul înlocuirii fosfaților cu agenți de tipul OPT se preconizează și folosirea unor agenți de dispersie ai carbonatului de calciu care să împiedice depunerea acestuia pe rufe în cazul în care se folosesc la spălare ape dure. Dintre aceștia citrații s-au dovedit a fi cei mai buni în cazul detergenților lichizi.

Chem. Week 22/1975

Noi progrese în tehnologia etilbenzenului

În petrochimie, ca și în multe alte sectoare ale industriei chimice, necesitatea asigurării desfacerii produselor în condițiile creșterii prețurilor materiilor prime, a generat o amplă activitate de cercetare axată pe îmbunătățirea tehnologiilor de fabricație în vederea reducerii consumurilor de materii prime și utilități. Printre procesele în care s-au obținut unele realizări, deloc lipsite de interes, figurează și cel de fabricare a etilbenzenului. În mod concret este vorba de procedeul Monsanto-Lummus în care benzenul reacționează cu etilena în fază lichidă folosind clorura de aluminiu drept catalizator. În procedeele convenționale această reacție constă din două faze: faza de catalizator (un complex de clorură de aluminiu și un amestec de derivați etilați ai benzenului) și faza de etilbenzen în care se găsesc sub formă de produse secundare și polietilbenzen. Faptul că catalizatorul constituie o fază separată și că reacția este exotermică, impune menținerea temperaturii de reacție sub 130 °C, întrucît la temperaturi mai ridicate complexul catalitic se degradează și își pierde activitatea în scurt timp. De asemenea, la temperaturi mai ridicate se formează cantități mari de produse nearomatice și poliaromatice care se dizolvă preferențial în faza de catalizator.

Noul procedeu (brevetat cu USP 3848012) asigură formarea etilbenzenului într-o singură fază. Etilena este introdusă cu grijă pentru a nu fi niciodată în exces iar cantitatea de clorură de aluminiu folosită, este în interiorul limitei de solubilitate. În aceste condiții reacția decurge la temperaturi între 140 și 200 °C. În noul procedeu, cantitatea de clorură de aluminiu consumată este mai mică decît jumătate din cea utilizată în procedeul convențional. După terminarea reacției, clorura de aluminiu poate fi recuperată și este folosită ca agent de floculare în instalațiile de prepararea apei industriale. Căldura de reacție rezultată din procesul de alchilare este recuperată sub formă de aburi care asigură 90% din necesarul energetic al întregii instalații de etilbenzen. Companiile Mobil și Badger urmărind aceleași obiective, de reducere a costurilor, folosesc un nou catalizator din clasa sitelor moleculare și anume, un aluminosilicat de tip zeolitic. Autorii acestui procedeu afirmă că acest catalizator folosit într-un reactor cu pat fix la temperatură de circa 200 °C are o perioadă foarte îndelungată de utilizare, după care poate fi regenerat. Procedeul a fost experimentat pe o instalație de 20 000 t/an etilbenzen. Tot pe linia reducerii prețului de cost s-a încercat folosirea, ca materie primă, în locul etilenei pure, a gazelor cu un conținut mai redus de etilenă. În acest sens, compania UOP a pus la punct un procedeu lansat sub denumirea de procedeul Alkan în care se pot folosi gaze rezultate de la cracarea cu vapori, avînd un conținut în etilenă de 10–15%. Procedeul Monsanto poate fi, de asemenea, adaptat la o materie primă cu un conținut minim de 30% etilenă, iar procedeul Badger poate folosi gaze cu un conținut minim de 35% etilenă.

Un alt procedeu, de asemenea, interesant datorită atît materiilor prime pe care le folosește, cît și produselor valoroase care rezultă a fost pus la punct în Uniunea Sovietică. Acest procedeu în care se folosesc ca materii prime toluenul, metanul, oxigenul și apa, duce la obținerea de stiren, etilbenzen, fenol, amestec de rezoli și benzen. În funcție de raportul dintre cantitățile folosite ca materii prime și temperaturile de lucru, pot fi modificate și proporțiile dintre produsele finite rezultate. Din datele publicate rezultă că randamentul global în produse finite utile variază între 90 și 99%.

Chem. Week 23/1975

Progrese în folosirea electrochimiei pentru sinteze organice

Cercetările efectuate, în ultimii ani, axate pe obținerea de substanțe organice pe cale electrochimică, în SUA, URSS, R. F. Germania, Anglia, Japonia precum și în alte țări permit să se tragă concluzii că această metodă de sinteză a trecut de la faza de curiozitate de laborator la cea de metodă industrială. Principalele cauze care au generat extinderea rapidă a electrosintezelor organice sînt:

— realizarea produselor cu un consum energetic mai mic;

— folosirea unor materii prime mai ieftine în comparație cu procedeele convenționale;

— folosirea unor procedee din care nu rezultă produse poluante.

În general, în electrosintezele organice consumul de energie electrică este mai redus decît în electrosintezele anorganice datorită faptului că produsele organice au greutăți moleculare mai mari. De asemenea, în electrosintezele organice, costurile de investiții și manopera specifică sînt mai reduse în comparație cu procesele de sinteză organică convenționale.

Tipurile de reacții care se pot realiza prin electrosinteză organică sînt următoarele: oxidări; reduceri; substituții; adiții; cuplări.

Prima electrosinteză industrializată începînd din anul 1965 este fabricarea nitrilului adipic prin hidrodimerizarea nitrilului acrilic, pusă la punct de Compania Monsanto. Nitrilul adipic folosit la fabricarea nailonului 6,6 se fabrica pînă în prezent prin reacția dintre acidul adipic și amoniac în prezența unui catalizator în pat fix. Compania japoneză, Asahi Chemical Industry, a pus în funcțiune în luna decembrie 1971 o instalație electrochimică cu o capacitate de 22 000 t/an adiponitril, pe care și-a dublat-o la începutul acestui an. Fără a se fi publicat amănunte în legătură cu procedeul folosit, se știe că acesta este similar celui folosit de grupul Monsanto și constă din reducerea catodică a acrilonitrilului urmată de dimerizare la adiponitril. Electrolitul este o emulsie de apă — nitrilacrilic conținînd și săruri de tetraalchilamoniu, precum și de alți ingredienți introduși pentru a preveni apariția reacțiilor secundare și a îmbunătăți conductivitatea electrică a emulsiei. La o concentrație mare în acrilonitril se asigură o selectivitate bună a reacției. Pentru separarea anolitului de catolit compania Asahi a pus la punct o membrană schimbătoare de ioni. Pentru ca în timpul electrolizei să nu apară procese de polimerizare, în electrolit se introduce și un inhibitor anionic. Din datele publicate de Compania Asahi rezultă că procedeul acestuia prezintă următoarele avantaje în comparație cu procedeul Monsanto: o conductivitate electrică mai bună care asigură un consum de energie mai mic, randamente mai ridicate, o separare mai ușoară a produsului finit și o purificare mai ridicată.

În Italia, compania Rimar, fluorurează pe cale electrochimică acidul octansulfonic, acidul octamic, fluorura de octanol și acidul butan-sulfonic de circa șapte ani, pe considerentul că metoda electrochimică este mai economică decît procedeele clasice de fluorurare. În procedeul de electrofluorurare se folosesc celule cu pereți verticali cu anod de nichel și catod de fier și cu izolații din polietilenă sau teflon. Electrolitul, format din una din materiile prime folosite și acidul fluorhidric, sînt introduse în celulă și menținute după caz între 12 și 24 ore sub o tensiune de 8 V și o intensitate de curent foarte ridicată. După terminarea electrolizei, masa de reacție este evacuată și supusă decantării timp de zece minute, cu formare a două straturi din care cel inferior, conținînd produsul finit este supus purificării. Produsele fluorurate rezultate sînt folosite ca agenți activi de suprafață în detergenți speciali pentru industria textilă și fotografică.

Firma vest-germană, Enka Glanzstoffe, a pus la punct un procedeu de electrooxidare a dimetilsulfurii la dimetilsulfoxid care oferă siguranță mult mai mare în exploatare și, respectiv, lipsa oricărui pericol de explozie în comparație cu oxidarea pe cale chimică cu ajutorul oxizilor de azot. Procedeul Enka este foarte avantajos dar extinderea aplicării lui este limitată de dinamica redusă de creștere a producției de dimetilsulfoxid.

Un alt domeniu în care electrosinteza s-a impus a fost acela la care sintezele organice convenționale generau multe noxe în mediul înconjurător. Un exemplu, caracteristic în acest sens, îl constituie fabricarea hidrochinonei pentru care firma vest-germană Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff, a construit un pilot, menit să înlocuiască în viitor industrializarea actualului procedeu de oxidare a anilinei cu acid cromic, a cărui subproduse ridică probleme grele în legătură cu prevenirea poluării apelor.

Noul procedeu electrolitic constă din oxidarea benzenului suspendat într-o soluție de 10% acid sulfuric în spațiul anodic la chinonă și din trecerea chinonei printr-o membrană semipermeabilă în spațiul catodic în care are loc reducerea acesteia la hidrochinonă. Hidrochinona formată este separată și cristalizată rezultînd cu o puritate de peste 99%. În acest procedeu se folosește o celulă compartimentată cu o ramă din polietilenă. Electrozii sînt confecționați din următoarele materiale: anodul din plumb acoperit cu oxid de plumb, iar catodul din plumb sau nichel. Ca membrană se folosește nafionul, un polimer realizat de compania Du Pont în anul 1974.

Compania britanică, Staveley Chemicals, a pus la punct un procedeu electrolitic de oxidare a benzenului la chinonă într-o celulă fără membrană, procedeu care este în curs de industrializare. Ca subprodus se formează mici cantități de hidrochinonă.

Compania vest-germană BASF, a construit o instalație pilot cu o capacitate de producție de 600 t/an pentru reducerea acidului ftalic la acid dihidroftalic. Instalația este echipată cu celule cu rame și plăci separate între ele prin membrane de polistiren sulfonat. Ramele sînt confecționate din polipropilenă, iar electrozii sînt din plumb.

În afara acestei instalații echipată cu celule convenționale, grupul BASF a construit și un pilot cu celule cu distanțe capilare în care între electrozi distanța variază între 0,0004 și 0,001 mm fără membrane intermediare de separare. În aceste condiții pierderea de tensiune este foarte mică, reducîndu-se în mod corespunzător consumul de energie necesar electrolizei. De asemenea, noile celule permit efectuarea de reacții la amestecuri cu o conductibilitate electrică foarte redusă. Pilotul menționat este folosit, de exemplu, la obținerea dimetilesterului acidului sebacic pornind de la monometilesterul acidului adipic. Specialiștii firmei susțin că noul tip de celule realizat oferă și alte posibilități de sinteză organică deosebit de interesante.

Compania Hoechst a pus la punct un procedeu pentru obținerea fenilhidrazinei din care rezultă ca suprodus și anilina, pornind de la diazoaminobenzen și sulfat de sodiu. Grupul britanic CJB experimentează un nou tip de celulă de tipul patului fluidizat urmărind reducerea nitrobenzenului la anilină și sinteza paraaminofenolului.

Conversia electrochimică a acetonei la pinacol constituie o nouă cale pentru fabricarea unor noi insecticide de tipul Dacamox. Procedeul pus la punct de grupul nord-american Diamond prezintă eficiență economică. Și pe linia insecticidelor, specialiștii afirmă că electrosinteza oferă avantaje importante atît în ceea ce privește prețul de cost întrucît folosește materii prime mai ieftine decît prin procedeele de sinteză convenționale, cît și datorită investițiilor mai mici.

Electrosinteza, prin realizările succint menționate, trebuie privită doar ca un început, diversificarea și extinderea pe scară largă a acestui procedeu fiind de așteptat a avea loc în deceniul următor.

Chem. Eng. 14/1975

O fibră optică nouă

Du Pont a pus la punct fabricarea unei fibre optice care este un mai bun conducător de informații. Noul material denumit PFX, poate să transmită date codificate în spectrul luminii la o distanță dublă față de materialele convenționale utilizate în același scop. Aceasta se produce sub formă de cablu izolat cu polietilenă conținînd 15 mil. fibre și se poate utiliza în aviație, calculatoare, comunicații la distanțe mici și transmisii de date.

Sorghul dulce înlocuitor de zahăr

Departamentul agriculturii din S.U.A. informează că sorghul dulce poate deveni o sursă importantă de zahăr. Lucrările efectuate de cercetătorii de la U.S.D.A. la Cowley Sugar House din Santa Rosa — Texas au arătat că sorghul dulce poate fi măcinat în mod satisfăcător în utilajele convenționale utilizate la obținerea zahărului din trestia de zahăr. Amidonul se îndepărtează în instalațiile convenționale de purificare a sucului brut obținut din trestia de zahăr.

Înainte de comercializare U.S.D.A. a trecut la teste pe scară industrială.

Prima aplicare industrială a tehnicii bio-discului

În cadrul instalației de fibre textile de la Chattanooga — Tennessee a firmei Du Pont, s-a aplicat pentru prima dată la scară industrială tehnica bio-discului deșeurilor industriale în scopul reducerii necesarului de oxigen biologic (BOD).

Sistemul bio-discului, construit de Autotrol Corp., constă din 24 discuri cu un diametru de 3,6 m și o lungime de 6,7 m care se rotesc parțial scufundate în apa reziduală pentru a captura microorganismele și a forma o suprafață unde pot fi colonizate și forma un strat activ.

Se afirmă că sistemul folosește mai puțină energie, reduce timpul de tratare de la șase zile la două ore și poate fi aplicat la soluții cu cantitate minimă de deșeuri. (60 p.p.m.).

Un nou produs pentru fumat

Bayer A. G. din Bonn în colaborare cu Hamburg Tabacco co., au pus la punct un nou material pentru fumat care se va produce în acest an în cantitate limitată.
Denumit NCR (diminuant de nicotină și condensați), acesta are la bază țesutul vegetal purificat avansat, al unor substanțe care apar în fiecare plantă, inclusiv în tutun. Se afirmă că nu conține nicotină, iar condensatele sînt cu 70—80% mai mici decît în tutun.
Ministerul Sănătății al Republicii Federale Germania a aprobat comercializarea limitată a unor țigări care conțin pînă la 25% NCR.

Procedeu pentru laminarea panourilor cu spumă de izocianurat

Rubicon Chemicals, o componentă a Societăților engleze Uniroyal și I.C.I., au pus la punct un procedeu pentru laminarea panourilor cu spumă de izocianurat.
Noua metodă denumită Rubifroth, constă în includerea spumei de izocianurat, obținută prin reacția monomerilor izocianatului unul cu altul, între două panouri (tip sandwich). Acestea pot fi din oțel, poliesteri armați cu fibră de sticlă, placaj, prefabricate din ipsos. Se afirmă că panourile astfel obținute cu spumă de izocianurat, au o mare rezistență la foc, în comparație cu cele acoperite cu uretan rigid. Noua tehnică este mai rapidă și mai economică decît cele folosite curent.

Materiale de acoperire fără solvenți

Societatea americană Bradley Beach a elaborat și lansat pe piață un produs nou, și anume un uretan pentru acoperire, competitiv cu materialele pe bază de vinil.
Acesta a fost propus ca înlocuitor al vinilului din cauza problemelor de toxicitate apărute în procesul de fabricație a clorurii de vinil monomer. Rășina de uretan nou fabricată este un bicomponent, respectiv un sistem de prepolimeri 100% solizi, bazat pe toluen diizocianat și eter propilenglicol. Procedeul poate fi aplicat în sistemele convenționale de acoperire, costul fiind de 36—44 cenți/0,92 m față de 33—44 cenți pentru vinil. Se afirmă că noul produs este similar în ceea ce privește aplicabilitatea cu vinilul, are aceleași caracteristici și aspect dar este mai flexibil și mai moale. De asemenea, poate fi folosit cu succes și la obținerea skaiului.

Un procedeu de recuperare a fenolului

Societatea Rhom și Haas a pus la punct un procedeu nou de recuperare a fenolului din reziduuri. Este vorba de un adsorbant polimeric nou, care este selectiv pentru fenol și deșeuri fenolice. Acesta este utilizat într-o coloană de adsorbție urmată de o fază de regenerare. Fenolul rezultat prin regenerarea adsorbantului se poate recircula în procesul în care a rezultat ca deșeu.

Noi idei aplicate în instalațiile de electroliză

Aplicarea ultimelor noutăți de proiectare privind construirea diafragmelor și anozilor la uzinele de electroliză, permit micșorarea consumului de energie cu 10—15%, mărirea eficienței economice și reducerea poluării.

Societatea americană Diamond Shamrock a aplicat pentru prima dată la fază industrială, într-o instalație de 1 200 t/zi clor, noul anod expandabil, dimensional stabil (DSA) și diafragma modificată.

De asemenea, instalația este echipată cu evaporatoare cu efect quadruplu, pentru a obține hidroxid de sodiu de calitate identică cu cel rezultat în instalațiile cu diafragmă, idee pusă în aplicare datorită scumpirii energiei.
Anodul de metal „expandabil" a fost patentat în 1972 de către firma Electrode.

Scopul realizării unui astfel de anod este de a apropia distanța între anod și catod, în saramura supusă electrolizei, ceea ce duce la reducerea consumului de energie în procesul de fabricare al clorului.

Noul tip de celulă lucrează la 40 000—80 000 A și consumă 2 300—2 500 kWh/t clor, adică cu 10—15% mai puțin decît în cazul procedeului cu anozi dimensionali stabili (DSA), dar folosind o membrană de asbest. De altfel, noua diafragmă are o durată de folosire dublă față de diafragma acoperită cu asbest, ajungînd pînă la 500 zile, datorită încorporării în aceasta a unor aditivi.

• cooperare - dezvoltare

Societatea americană, Air Products, va construi la Conyers, în apropiere de Atlanta, o instalație de distilare a aerului cu o capacitate zilnică de 300 t. Darea în funcțiune va avea loc la jumătatea anului 1976. Unitatea va produce oxigen lichid de mare puritate și va avea o capacitate de depozitare de 800 000 t produs.

★

În cadrul complexului de la Deer Park — Texas sînt în construcție două mari instalații care urmează să fie gata în a doua jumătate a anului 1977. Prima va produce anual 228 000 t fenol și cea de a doua 99 000 t bisfenol A.
Produsele rezultate vor fi utilizate la fabricarea rășinilor epoxi.

★

Jefferson Chemicals montează, pe platforma de la Port Neches — Texas, o fabrică care va produce anual circa 13 000 t morfolină și 4 000 t diglicolamină — R. În felul acesta producția S.U.A., în aceste substanțe, se va dubla. Intrarea în funcțiune va avea loc în anul 1977.

★

În următorii cinci ani Brazilia va investi, pentru dezvoltarea industriei de îngrășăminte cu azot, fosfor și potasiu, 1,35 miliarde dolari. Guvernul a aprobat, de asemenea, o investiție de 900 mil. dolari pentru a cumpăra și depozita o rocă fosfatică precum și a construi instalații de măcinare a acesteia. La Aracaju, Compania națională de petrol — Petrobras construiește un mare combinat de îngrășăminte cu azot care va produce amoniac și uree. Ca materie primă se va utiliza gazul natural din regiune. În 1973 consumul de îngrășăminte a fost de 1,7 mil. t urmînd ca în 1980 să ajungă la 4 mil. t.

★

Programul de dezvoltare a Nigeriei are în vedere construirea în sud-vestul țării a unor mari instalații petrochimice. Sînt prevăzute instalații pentru lichefierea gazului natural (LNG) și a gazelor petroliere (LPG), construirea unui combinat de îngrășăminte cu azot și extinderea rafinăriei de la Alesa Eleme. Lucrările au început în luna aprilie a acestui an.

★

Societatea americană Intern. Minerals Chemical Corp. a anunțat că a început proiectarea unei instalații de termofosfați deflorați care urmează să fie amplasată în cadrul complexului de la Noralyn lîngă Bartow — Florida. Investițiile sînt evaluate la 7 mil. dolari.

★

Firma Krebs construiește pe baza unui contract semnat cu Societatea Algeriană de Stat Sonatrach o instalație de tripolifosfat de sodiu cu o capacitate anuală de 40 000 t care urmează a fi amplasată în cadrul combinatului de îngrășăminte Annaba. Fabrica va lucra după procedeul Rhone Progil și va intra în funcțiune în anul 1977. Produsul finit se va utiliza la fabricarea anuală a 200 000 t

detergenți, produși în trei instalații amplasate la: Sour-el-Ghozbane, Chelghoumm-el-Aid și Ain-Temonchent. Acestea vor începe să producă tot în 1977.

★

Societatea austriacă, Chemie Linz, a început de curînd producția la scară industrială a unui nou îngrășămînt N.P.K. cu o solubilitate lentă, utilizabil în special în sectorul forestier. Produsul de tip 20—15—10 la care se pot adăuga și microîngrășăminte, pune în libertate substanța activă în timp, fiind eficient circa trei ani. Produsul este comercializat sub denumirea de Fertiliriz.

★

La Manali — India, este în curs de construcție cea de a treia linie de fabricație pentru îngrășăminte complexe N.P.K.
Sortimentele care urmează a fi produse vor avea la bază ureea și fosfatul diamoniacal. Odată cu intrarea în funcțiune a acestei linii, producția de ureofosfați de amoniu a acestei fabrici va ajunge la 500 000 t/an.

★

În R. A. Egipt s-a anunțat lansarea unui plan cincinal de dezvoltare a industriei petroliere. Obiectivul principal este obținerea unei producții anuale de 50 mil. t petrol brut și 4 mil. t gaz natural. Se prevede, totodată, construirea unei rafinării de petrol, cu o capacitate de 25 mil. t pe an. Vor fi create, de asemenea, un complex petrochimic a cărui producție să satisfacă cerințele interne permițînd în același timp obținerea unui excedent destinat exportului.
Se apreciază că veniturile pe care le va obține în 1976 R. A. Egipt de pe urma petrolului său vor atinge echivalentul a 42 mil. lire sterline.

★

Întreprinderea poloneză de comerț exterior Polimex — Cekop, construiește în cooperare cu firma vest-germană Klokner-Humbold-Deutz, un combinat chimic în Camerun, iar în India ridică împreună cu o firmă franceză o fabrică de sodă. În Libia, întreprinderea Polimex cooperează cu o firmă italiană la construirea unei rafinării de petrol.

★

În R. P. Albania sînt în construcție noi unități care vor dezvolta industria chimică. Se prevede intrarea în funcțiune în viitorul apropiat a unei fabrici de uree, care va dubla producția de îngrășăminte chimice pe bază de azot. În construcție se află fabrici de P.V.C., sodă caustică, acid clorhidric, clor, carbură de calciu, acetilenă, hipoclorit de calciu etc.
Industria chimică albaneză exportă, printre altele: sodă calcinată pură 99% Na_2CO_3 fluorosilicat de sodiu de puritate 99% Na_2SiF_6; săpun naftenic cu indice de aciditate 190 mg KOH/g; vopsele pe bază de uleiuri și emailuri cu uscare rapidă; pesticide de calitate superioară în pulbere uscată.

★

Piața argentiniană a produselor farmaceutice este egală cu 1/5 din cea franceză; este a treia din continentul Americii de Sud și se poate estima că a crescut în acest sector ca producție cu 18,6% în 1974 față de 1973. Această piață este aprovizionată 90% cu produse fabricate local și se apreciază că 50% din piață este controlată de argentinieni.

★

În cadrul contractului semnat între firma iugoslavă BTB-Bor și Chemiompex din Ungaria, partenerul maghiar va finanța printr-un credit de 15 mil. dolari pe timp de 15 ani construcția unei uzine pentru fabricarea de 450 mii t/an de acid sulfuric pe bază de pirită, prevăzută să intre în funcțiune la finele anului 1977.

★

Colaborarea marocano-sovietică în industria chimică se va dezvolta puternic în viitor. Astfel, între 1980 și 1990 Marocul va livra în U.R.S.S. între 3 și 5 mil. t fosfați de calciu pe an. Începînd din 1990, aceste livrări ar putea să crească la 10. mil. t pe an. La rîndul său partea sovietică va livra fosfor brut și va oferi serviciile pentru dezvoltarea și modernizarea industriei fosfaților în Maroc. U.R.S.S. va livra Marocului în schimbul fosfaților diverse alte produse chimice ca sulfat de amoniu, sulfat de potasiu, butan etc.

★

Societatea iraniană de petrol și Societatea senegaleză de rafinare au semnat un acord privind crearea unei societăți senegalezo-iraniene pentru petrol și mine. Această societate va avea ca scop, în primul rînd, crearea unui complex petrochimic la Cayar, la nord de Dakar, și exploatarea de noi zăcăminte de fosfați la Tobene în Senegal. Complexul industrial de la Cayar urmează să includă o rafinărie de petrol cu o capacitate de 3 mil. t într-o primă fază, o uzină petrochimică și o uzină de îngrășăminte.

★

În R. S. Cehoslovacă se produc circa 400 sortimente diferite de coloranți și vopsele; 70% din producția acestora este realizată la Uzina chimică Sinteza din Boemia și la complexul chimic Usti Nád Laben. De subliniat că mai mult de 55% din cantitatea de coloranți și vopsele obținută aici se exportă îndeosebi în țările socialiste. Planul de dezvoltare al industriei chimice cehoslovace prevede pînă în 1990 dublarea producției de vopsele și materii de bază pentru acest sector. Cea mai mare creștere se prevede în domeniul vopselelor reactive și de dispersie, a agenților de înălbire și a pigmenților.

★

Intre Întreprinderea chimică ungară „Vegyimüvek" și „Chemie Linz Ag" din Austria s-a încheiat un contract valabil pentru 1971—1980 privind cooperarea și desfacerea producției. Ambii parteneri își livrează reciproc în următorii 7 ani produse chimice în valoare de 11 mil. dolari. Întreprinderea ungară va primi anual de la firma austriacă circa 800 t triclorfenol, respectiv tricloracizi. În întreprinderea ungară se va extinde în mod corespunzător capacitatea de producție pentru tetraclorbenzol. Extinderea uzinei se va realiza pînă la sfîrșitul anului 1975.

★

Complexul petrochimic de la Chahpour-Iran cuprinde în prezent următoarele capacități de producție: 192 mii t/an fosfat de amoniu; 181 mii t/an uree; 150 mii t/an acid fosforic; 522 mii t/an amoniac; 429 mii t/an acid sulfuric. Lucrările de extindere ale complexului, prevăd dezvoltarea capacităților actuale, în prima etapă, la 263 mii t/an acid fosforic și 1 056 mii t/an acid sulfuric. În a doua etapă se vor construi noi unități pentru fabricarea unor cantități suplimentare de 495 mii t/an uree și 330 mii t/an amoniac.

★

Iranul și Arabia Saudită participă alături de firme din S.U.A. la construirea unor obiective petrochimice în Porto-Rico. Vor fi realizate, printre altele: un complex petrochimic, o fabrică de coloranți și o fabrică de electrozi de grafit.

★

Firma americană Procon Inc. construiește pentru Philips Puerto Rico Core Inc. o fabrică care va spori producția de paraxilen de la 30 mii t/an în prezent la 200 mii t/an. O altă firmă Hercor Chemical va crea o capacitate de producție de 260 mii t/an paraxilen.

★

În scopul măririi producției de îngrășăminte chimice din Portugalia, firmele Amoniaco Portugues, Sociedad Portuguesa de Petrochimica și Nitratos de Portugal fuzionează formînd o întreprindere de talie europeană. Proiectele de extindere sau de construire de fabrici în acest domeniu se conturează astfel: la Sines — o fabrică de acid sulfuric de 120 t/zi și unități de producere a acidului fosforic, instalații de monofosfat de amoniu și de îngrășăminte compuse; la Alverga — o fabrică de acid azotic; la Lavradio — o fabrică de azotat de amoniu.

★

Tehnoimport din R. P. Bulgaria a încredințat societății elvețiene Process Engineering Company (PEC) livrarea unei uzine de antibiotice care va fi instalată la Razegrad. P.E.C. face parte din grupul elvețian Chemap.

* * *

documentare

FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Calculul echilibrului vapori-lichid în sistemul NH_3—CO_2—H_2O. Sistemul NH_3—CO_2—H_2O intervine în numeroase cercetări teoretice, precum și în practica industrială (procedeul Solvay, obținerea amoniacului din ape amoniacale, valorificarea apelor de cocserie ș.a.). Pe baza datelor experimentale, folosind un calculator, s-au calculat constantele de echilibru, la diferite temperaturi, ale sistemului cercetat și au fost trasate diagramele corespunzătoare. Graficele rezultate sînt utile pentru proiectarea utilajelor folosite în procesele tehnologice bazate pe sistemul NH_3—CO_2—H_2O.

Koubsky, P. și Hladky, V., Chem. Prům., **25**, nr. 5, mai 1975, p. 234—235.

Echilibrul lichid-vapori în sistemul acid clorhidric — fosgen la presiune de 760 torr. În scopul separării și utilizării fosgenului și acidului clorhidric (produs nereacționat și produs secundar de reacție) în reacția de sinteză a izocianaților organici s-a studiat echilibrul lichid-vapori în sistemul acid clorhidric — fosgen.
Se descrie schema instalației, modul de obținere a substanțelor prime. Se dau compozițiile fazelor coexistente (lichid și vapori) în sistemul HCl—$COCl_2$ și coeficienții de activitate la presiunea de 760 torr prezentîndu-se modul de lucru și ecuația pentru calcularea coeficienților de activitate.

Goldberg, N. A., Gorbușenkov, V. A., Zinoviev, G. N. și Cuceriavii, V. I., J. Prikl. Him., **48**, nr. 5, mai 1975, p. 1052—1055.

Sorbția hidrogenului sulfurat și metilmercaptanului pe site moleculare zeolitice. I. Adsorbția statistică a hidrogenului sulfurat și metilmercaptanului. A fost studiată capacitatea de adsorbție față de hidrogenul sulfurat și metilmercaptan a unor tipuri de zeosorb A și X (VEB Chemiekombinat Bitterfeld), funcție de gradul de schimb ionic, de forma cationilor și de temperatură. Capacitățile de adsorbție la echilibru au fost determinate cu o aparatură BET. În cazul sitelor moleculare A, capacitatea de adsorbție pentru hidrogen sulfurat scade în ordinea: BaA < KA < SrA < CoA < NiA < ZnA < MnA < NaA < MgA < CaA, fiind maximă la CaA la grade de schimb ionic de 48 și 64%. Capacitățile de adsorbție la echilibru pentru hidrogen sulfurat și metilmercaptan pe NaX și KNaX sînt mai mari decît pe zeosorb A.

Wolf, F., Höse, W. și Fürtig, H., Chem. Tech. (Berlin), **27**, nr. 6, iun. 1975, p. 362—364.

Determinarea structurii poroase a adsorbanților. Se propune o metodă de determinare a mecanismului de astupare a porilor, bazat pe relațiile generale, termodinamice, dintre adsorbție și modificarea tensiunilor interfazice la suprafața de separare solid-vapori, solid-lichid și lichid-vapori. Principiul metodei constă în compararea energiei integrale de adsorbție pe unitatea de suprafață în cazul adsorbanților poroși și neporoși (sau macroporoși) care au proprietăți adsorbante identice pentru unitatea de suprafață.
Se prezintă: modul de calcul al energiei libere a sistemului; variația energiei integrale de adsorbție cu presiunea relativă pentru gelul de silice tip KSK și cuarț; dependența suprafeței de separare lichid — solid, lichid — vapori și a lungimii medii a coloanei de lichid condensat de volumul lichidului condensat; curba integrală de repartiție a porilor după dimensiuni.

Larionov, O. G., J. Fiz. Him., **49**, nr. 5, mai 1975, p. 1251—1255.

Compuși de incluziune a ureei 2. Unele anomalii în sistemul uree-parafină-complex. Sînt prezentate rezultatele studierii echilibrului uree-parafină-complex într-un interval de temperatură larg (—78,4 °C... + 60 °C).
În regiunea temperaturilor scăzute s-a observat fenomenul de histereză datorat, probabil, diferenței dintre mecanismul formării și descompunerii aducților și, corespunzător, datorită diferențelor de presiune a componentului volatil în procesele specifice de transformare structurală a ureei și desorbției-adsorbției aducților formați.
Se presupune că formarea aducților reprezintă o transformare ireversibilă de fază a ureei din structura neclatratică în cea clatratică — formă mai stabilă termodinamic în condițiile desfășurării procesului.

Patriliak, K. I. și Motornii, V. G., J. Fiz. Him., **49**, nr. 5, mai 1975, p. 1104—1108.

Procese cinetice de difuziune a amestecurilor gazoase în materiale poroase. Autorii prezintă o generalizare a rezultatelor experimentale realizate în domeniul simulării procesului care are loc în unitățile de adsorbție ce operează în regim cinetic de difuziune. Ecuațiile folosite pentru descrierea procesului sînt bazate pe un nou model al structurii porozității, denumit modelul distribuției continue aleatorii a porozității. Ecuațiile care descriu structura pot servi la descrierea reacțiilor ce au loc în sistemele de difuziune fără convecție, pentru determinarea difuziunii superficiale și determinarea componenței neizobare din fluxul de difuziune.

Müller, L., Mag. Kém. Lapja, **30**, nr. 3, mar. 1975, p. 138—141.

Problema diluării catalizatorului în reactoarele pentru sinteza amoniacului. Randamentul reactoarelor pentru sinteza amoniacului depinde de regimul de temperatură din stratul de catalizator. Legat de aceasta, a fost conceput un model de programare a temperaturii în stratul de catalizator, în care s-a introdus un adaos de material inactiv. Analiza datelor, efectuată cu ajutorul unui calculator matematic, a demonstrat că în cazul reactoarelor pentru sinteza amoniacului, nu se pot obține ameliorări tehnologice pe calea diluării catalizatorului.

Skupinski, A. și Szupiluk, S., Przem. Chem., **54**, nr. 5, mai 1975, p. 293—301.

Cataliza de transfer dintr-o fază în alta. Noua metodă de cataliză cu săruri de amoniu sau de fosfoniu prin transfer dintr-o fază în alta se caracterizează prin versatilitate, viteză mare de reacție și, în plus, nu necesită solvenți anhidri, ceea ce a atras atenția cercurilor industriale. Ea poate fi aplicată la reacțiile de α-eliminare (adiție sau de inserție a diclorcarbenelor, obținerea nitrililor din amide sau conversia alcoolilor în cloruri cu ajutorul diclorcarbenelor, bisdehidroxilarea glicolilor etc.) reacțiile anionilor trihalogenmetilic și de alchilare a carbanionilor și altor anioni etc.
Se anticipează o extindere a acestor reacții și la reacțiile de hidroliză, condensare și oxidare.

Dehmlow, E. V., Chemtech, apr. 1975, p. 210—217.

Sinteza și testarea activității catalitice a $Fe[ReN(CN)_4].H_2O$ în reacția de sinteză a amoniacului. Urmărindu-se obținerea de catalizatori de temperatură mai joasă pentru sinteza amoniacului, s-a studiat activitatea catalitică a complexului reniului și fierului: $Fe[ReN(CN)_4]\,H_2O$. Se prezintă modul de obținere a catalizatorului și testarea activității sale catalitice. Compusul se separă prin reacția de schimb dintre $K_2[ReN(CN)_4]\,H_2O$ și $FeCl_2 . 4H_2O$.
Testarea activității catalitice în reacția de sinteză a amoniacului a arătat că $Fe[ReN(CN)_4]. H_2O$ catalizează reacția la temperaturi mai scăzute decît catalizatorul standard SA-1. Deplasarea activității în domeniul temperaturilor scăzute este de circa 100 °C. Activitatea scăzută în domeniul de temperatură medie (350—450 °C) se explică prin sinterizarea probei de catalizator din cauza absenței în acesta a unui promotor de structurare și a prezenței unei cantități însemnate de potasiu sub formă de KCl.

Liubcenko, I. O., Skolozora, O. G. și Sergheeva, A. N., J. Prikl. Him., **48**, nr. 5, mai 1975, p. 958—961.

Hidrodesulfurarea unor uleiuri reziduale cu catalizatori cu patru componente. Pentru a micșora diferite dificultăți operative ivite la desulfurarea unor uleiuri, autorii au studiat comportarea unui catalizator format din patru componente, comparativ cu aceea a unui catalizator comercial și lucrînd în aceleași condiții. Catalizatorul conținea oxizi de Mn și Co precum și γ-Al_2O_3, Fe^{2+} Zn^{2+} sau Co^{2+}. Hidrodesulfurarea continuă a fost efectuată pe un

ulei rezidual de Kuweit. S-a constatat că Ca^{2+} manifestă un efect inhibitor, pe cînd Fe^{2+} şi Zn^{2+} par să poată înlocui într-o oarecare măsură, Co^{2+} din catalizator. După folosire, catalizatorii cu Fe^{2+} sau Zn^{2+} conţin mai mult cocs decît catalizatorul comercial. Catalizatorul cu patru componente are, însă, o selectivitate inferioară catalizatorului de CoO—MoO_3—γ—Al_2O_3.

Trifiro, F., Villa, P. L., Pasquon, I., Iannibello, A şi Berti, V., Chim Ind. (Milano), **57**, nr. 3, mart. 1975, p. 173—175

INGINERIE CHIMICĂ

Model matematic dinamic şi simularea digitală pentru coloane de distilare pentru amestecuri de mai multe componente. Se prezintă un model matematic pentru studierea comportării dinamice a unor coloane de distilare pentru amestecuri de mai multe componente. Modelul se bazează pe performanţele talerelor: amestecarea lichidului pe talere, amestecarea vaporilor între talere, antrenarea, variaţia îndepărtării lichidului, variaţia eficacităţii talerelor, pierderi de căldură, dinamica fluidelor. Modelul permite studiul influenţei acestor parametri asupra performanţei unui taler sau asupra performanţei întregii coloane.
Pe baza acestui model, se indică o procedură de calcul pentru stimularea dinamică, folosind computere digitale.
Se prezintă unele exemple de calcule pentru un amestec de şase componente şi o coloană cu 16 talere.

Brambilla, A. şi Kardasz, I. H., Ing. Chem. Ital. **11**, nr. 3, mart. 1975, p. 46—56.

Model semicontinuu pentru calculul spălării turtelor de filtrare. Modelul semicontinuu pentru calculul spălării turtelor de filtrare a fost elaborat prin două metode. În prima s-a pornit de la ideea că procesul este format din mai multe trepte ideale de spălare în serie cu o concentraţie iniţială dată în fiecare treaptă. Agentul de spălare este adăugat în ultima treaptă şi parcurge sistemul, treaptă cu treaptă.
În a doua metodă, turta de filtrare este, considerată staţionară, iar curgerea agentului de spălare se face prin contact diferenţial. Rezolvarea se face în ambele metode grafic, folosind mărimi adimensionale. Eficienţa spălării discontinue este prezentată în funcţie de eficienţa unui filtru ideal în contracurent, cu funcţionare în regim staţionar, care, la rîndul său, este prezentat ca funcţie de debitul de spălare şi numărul de trepte ideale sau, respectiv, ca funcţie de numărul de unităţi de transfer. Modelele elaborate pot servi la calculul proceselor de spălare semicontinuă cu un număr egal sau inegal de trepte de spălare în serie.

Nordén, H. V. şi Pekkanen, M., Kemia-Kemi, **2**, nr. 6, iun. 1975, p. 247—255.

Formare de unde staţionare pe filme subţiri de lichid care curg de-a lungul unui plan. Se arată că curgerea unor filme subţiri de lichid este nestabilă datorită unui nou mod de nestabilitate corespunzînd formării unei unde staţionare la linia de stagnare interfacială. Asemenea unde staţionare sînt armonice în spaţiu, staţionare în timp şi cresc sau descresc în spaţiu. Ele pot fi descrise prin soluţii ale ecuaţiei Orr-Sommerfeld pentru unde care cresc în spaţiu. Sînt indicate două soluţii exacte valabile pentru numere Reynolds mici şi două soluţii de aproximare. Deşi curgerea unui film vertical pare să fie instabilă în privinţa formării undei staţionare la toate numerele Reynolds, există, totuşi numere Reynolds maxime şi minime care definesc domeniul de unde staţionare observabile pentru un anumit lichid. Sub numărul Reynolds minim, undele staţionare descresc atît de repede la o lungime de undă încît nu mai pot fi observate, iar peste numărul Reynolds maxim, lungimea de undă staţionară devine prea mică ca să fie observată.

Kranz, W. B. şi Owens, W. B., Ing. Eng. Chem., Fundam., **14**, nr. 1, febr. 1975, p. 33—39.

Calculul conductelor de gaze în regim de curgere neizotermă. Mişcarea gazelor în conductă este descrisă de ecuaţiile de mecanică şi termodinamică a fluidelor. Pornind de la un sistem dat de ecuaţii a continuităţii, mişcării, energiei şi stării, poate fi determinată viteza de curgere, presiunea, temperatura şi densitatea gazului. Se analizează şi se descrie prin formule presiunea gazului. Se prezintă o soluţie matematică pentru reţelele de gaze, care permite determinarea direcţiei de curgere a gazelor, distribuţia gazelor în branşamentele legate în paralel şi în întreaga reţea de gaze. Datele pentru realizarea debitelor cerute sînt definite în funcţie de reglarea prin rezistenţe suplimentare.

Waclawik, J., Nafta, **31**, nr. 5, mai 1975, p. 221—226.

Utilizarea modelării matematice în vederea alegerii direcţiilor optime de utilizare a materiilor prime petrochimice. Se prezintă o serie de aspecte generale din care rezultă posibilităţile de utilizare a modelării matematice în vederea optimizării căilor de utilizare a materiilor prime petrochimice. Cunoscînd necesarul consumului de materie primă în diferite ramuri industriale, cu ajutorul modelului se pot echilibra factorii: producţie indigenă — import—export — într-un astfel de mod încît aprovizionarea industriei cu materia primă petrochimică să se facă în condiţii economice optime.

Mizgalska, A., Chemik, **28**, nr. 4, apr. 1975, p. 136—141.

Alegerea materialelor de construcţie, rezistente în condiţiile fabricării acidului monocloracetic. S-a urmărit stabilirea cauzelor agresivităţii ridicate a produselor de clorurare a acidului acetic (produse clorurate) asupra metalelor şi, în special, asupra titanului.
S-a studiat comportarea la coroziune a titanului VT1—0 în soluţii concentrate de acid monocloracetic, acid acetic, derivaţi cloruraţi, funcţie de conţinutul de clorură de acetil şi anhidridă acetică (0,1—10%).
Au fost determinate condiţiile în care se înlătură coroziunea titanului în produsele de clorurare cu conţinutul de impurităţi de catalizator prin introducerea de apă. În afara titanului au mai fost testate următoarele materiale: cupru M-2, alamă L-68, plumb S-1, argint şi aliaje pe bază de nichel. Rezultatele obţinute permit să se tragă concluzia că argintul şi aliajele pe bază de nichel de tipul N-70 M-27 F pot fi folosite ca materiale de construcţie pentru aparatura care vine în contact cu produsele de clorurare a acidului acetic în intervalul de temperatură 20—100°C. Folosirea Ti este acceptată în condiţiile unui conţinut de clorură de acetil şi anhidridă acetică în produsele clorurate de maximum 0,75%, precum şi cu adăugarea cantităţilor de apă necesare în cazul în care concentraţiile de impurităţi depăşesc valoarea admisă.

Tumanova, T. A., Martînov, I. M., Sergheev, E. V. şi Aleeva, S. D., Him. Promîşl., nr. 4, apr. 1975, p. 271—273.

CHIMIE ANORGANICĂ

Mecanismul hidrolizei fosfaţilor condensaţi. II. Mecanismul degradării polifosfaţilor cu catene lungi. A fost studiată hidroliza polifosfaţilor pentru a se stabili influenţa solventului asupra hidrolizei. Drept solvent s-au folosit ape şi un amestec dioxan-apă. S-a lucrat într-un domeniu larg de *p*H (3,0—11,0) şi la temperaturi de 30, 50 şi 70 °C.
Degradarea hidrolitică a polifosfaţilor poate conduce fie la polifosfaţi cu catene mai scurte, fie la trimetafosfaţi, vitezele acestor reacţii fiind de ordinul unu faţă de concentraţia în polifosfaţi.
În mediu acid, viteza ambelor procese este numai în mică măsură influenţată de solvent, pe cînd în mediu bazic, această influenţă este remarcabilă, în special în cazul amestecului dioxan-apă. În mediu bazic, viteza hidrolizei la ambele procese, este dependentă de etapa de atac nucleofil al moleculelor de apă asupra polifosfaţilor, în timp ce în mediu acid, intervin alţi factori. Energiile de activare, la cele două procese, sînt 22—26 kcal/mol, la un domeniu de *p*H de 3,0—7,0.

Watanabe, M., Lato, S., şi Saito, H., Bull. Chem. Soc. Japan, **48**, nr. 3, mart. 1975, p. 896—898.

Condiţiile depunerii electrolitice a aliajului cadmiu-mangan şi caracteristicile fizico-chimice ale acestuia. S-au stabilit condiţiile obţinerii electrolitice a unor depuneri peliculare de aliaj Cd-Mn din electroliţi care conţin compuşi complecşi ai cadmiului cu trilon B şi ai manganului cu citrat de amoniu. Depuneri aderente, cu caracteristici bune, de aliaj Cd-Mn (cu un conţinut de mangan de 10—45%) se obţin dintr-o baie de compoziţia: $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ — 50 g/l; $CdSO_4 \cdot 3/8\ H_2O$ — 60 g/l; trilon B — 100 g/l; citrat de amoniu — 50 g/l; clei — 1 g/l. Condiţiile de lucru optime sînt: pH = 4,0; densitatea de curent — 5 A/dm^2; temperatura — 20° C.

Sobko, B. V. şi Pimenova, K. N., Ucr. Him. J., **41**, nr. 5, mai 1975, p. 461—463.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Un nou procedeu pentru obţinerea carbonatului de sodiu prin electroliza clorurii de sodiu. Este descris un procedeu, studiat pe scară de laborator, pentru obţinerea, pe cale electrolitică a clorului şi a carbonatului de sodiu, respectiv a carbonatului acid de sodiu, din clorura de sodiu.

Membrana din celulă era confecţionată dintr-un cationit — politetrafluoretină tratată cu stiren şi divinilbenzen şi apoi sulfonată. Asemenea membrane s-au dovedit a fi adecuate pentru funcţionarea îndelungată a celulei.

Întrucît pentru analiza soluţiilor care conţin carbonaţi nu se cunoaşte o metodă adecuată, a fost aplicată o nouă metodă potenţiometrică, elaborată de unul din autori.

Kaden, H., Volland, P., Zimmermann, K. şi Hofmann, H. Chem. Tech. (Berlin), **27**, nr. 6, iun. 1975, p. 356—359.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Situaţia mondială în domeniul îngrăşămintelor chimice pînă în anul 1980. Pe baza unui bogat material statistic, se analizează situaţia producţiei şi a consumului de îngrăşăminte chimice, pe plan mondial, pe anul 1974 şi se dau prognozele privind producţia şi consumul îngrăşămintelor pînă în anul 1980. De asemenea se prezintă, defalcate pe continente şi ţări, rezervele existente de materii prime principale şi auxiliare, pentru producţia de îngrăşăminte. Pe baza datelor expuse se apreciază că principala direcţie de dezvoltare în viitor se va axa pe creşterea producţiei de îngrăşăminte azotoase, care sînt mai ieftine, concomitent cu ameliorarea sortimentelor acestora şi cu extinderea unor măsuri adecvate privind pregătirea solurilor.

Wróblewski, J., Przem. Chem., **54**, nr. 5, mai 1975, p. 269—273.

CHIMIE ORGANICĂ

Produsele de clorurare a ciclohexanonei. Este prezentat un nou proces pentru halogenarea ciclohexanonei la cetone α-clorurate, urmată de termoliza intermediarilor la γ-clorfenoli izomeric puri. Sînt subliniate cele mai convenabile căi pentru prepararea 2,2,6-triclorciclohexanonei, un intermediar cu stabilitate moderată, şi 2,2,6,6-tetraclorciclohexanonei — compus foarte stabil, care se pot obţine cu randamente de 90, respectiv 99%, cînd se folosesc catalizatori cu azot. Prin dehidroclorurarea acestor compuşi rezultă *o*-clorfenol, respectiv 2,6-diclorfenol. Sînt date schemele reacţiilor, randamentele de clorcetone funcţie de natura şi concentraţia catalizatorului folosit, randamentele de termoliză în cazul obţinerii 2,6-diclorfenolului funcţie de natura catalizatorului etc. Lucrarea are 57 de referinţe bibliografice.

Gilbert, E. C., Jones, R. E., Mc Lean, D. C. şi Sherman, E., Ing. Eng. Chem., Prod. Res. Dov., **14**, nr. 1, mart. 1975, p. 2—10.

Sinteza ciclohexenei, ciclohexadienei şi benzenului prin disproporţionarea butadienei pe catalizator de oxid de wolfram-silice. Au fost studiate reacţiile de disproporţionare a butadienei într-un reactor cu pat fix. Drept catalizator s-a folosit silice cu un adaos de 3—16% gr. oxid de wolfram. S-a lucrat cu butadienă pură sau în amestec cu butan, la temperaturi de 505—550 °C şi la presiunea atmosferică. S-a constatat că produsele principale ale reacţiei de disproporţionare sînt ciclohexadiena şi benzenul, selectivitatea obţinerii acestor produse depinzînd de condiţiile de reacţie. Randamentul cel mai ridicat în ciclohexadienă a fost realizat la 515 °C, cu un catalizator cu 3% WO_3 (reactant: 50% butadienă în amestec butadienă-butan; conversia butadienei 36,1%: randamente: 45,5% gr. ciclohexadienă, 21,4% gr. benzen), iar randamentul cel mai ridicat în aromatice a fost realizat la 550°C, cu un catalizator cu 16% gr. WO_3 (reactant: 39% gr. butadienă în amestec cu butan; conversia butadienei 58,9%; randamente în benzen şi ciclohexadienă: 44,6 respectiv 24% gr.).

Prin hidrogenarea 1,3-ciclohexadienei rezultă ciclohexenă cu o selectivitate de aproape 100%.

Banks, R. L. şi Heckelsberg, L. F., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., **14**, nr. 1, mart. 1975, p. 33—36.

Hidrogenarea selectivă a fenolului pe catalizator de paladiu. S-a studiat influenţa timpului de reacţie şi a temperaturii de lucru asupra procesului de formare a ciclohexanonei şi a ciclohexanolului din fenol, la temperaturi cuprinse între 140 şi 180 °C. Reacţia de hidrogenare a fenolului s-a efectuat în prezenţa unui catalizator de paladiu (0,4% Pd) pe suport de alumină. S-a stabilit că rezultatele obţinute pe catalizatorul de paladiu sînt superioare faţă de cele obţinute pe catalizatorii de nichel, folosiţi în mod curent pentru procesul cercetat. Produsul principal al reacţiei îl constituie ciclohexanona. Gradul de conversie, relativ scăzut al fenolului (circa 70%), implică recircularea fenolului nereacţionat.

Hlubučkova, M., Chem. Prům., 25, nr. 5, mai 1975, p. 251—253

Condiţii de asociaţie a alcoolilor primari cu catene liniare în prezenţa hidrocarburilor *n*-parafinice. Măsurătorile de viscozitate arată că gradul de disociaţie a alcoolilor creşte prin diluarea l-pentanolului, l-hexanolului şi l-heptanolului pur pînă la o fracţie 0,6 molară. Acest fenomen se explică prin disociaţia speciilor asociate ciclic prezente în alcoolul pur; se admite că polimerii liniari formaţi dau naştere apoi la specii cu catene liniare cu un grad mai mare de asociaţie. Această ipoteză este în concordanţă cu rezultatele măsurătorilor dielectrice şi spectrofotometrice în infraroşu, ca şi cu datele calorimetrice din măsurătorile de căldură de amestecare.

Salamon, T., Liszi, J. şi Ratkovics, F., Magy. Kém. Folyóirat, **81**, nr. 4, apr. 1975, p. 151—161.

AGENŢI ACTIVI DE SUPRAFAŢĂ

Obţinerea şi proprietăţile clorurilor de alcoximetilpiridiniu. Substanţele superficial active cationice, cu toate că se produc în cantităţi relativ reduse (9% din producţia mondială totală de substanţe superficial active), îşi găsesc utilizări din ce în ce mai largi sub formă de soluţii apoase şi neapoase. Dintre aceste preparate, în prezent se studiază în mod deosebit sărurile de alchiltrimetilamoniu şi de alchilpiridiniu. Autorii au realizat sinteza clorurilor de alcoximetilpiridiniu pe baza reacţiei dintre piridină şi cloruri de alcoximetil. Randamentul sintezei este de 92—98%. Produsele obţinute reduc tensiunea superficială a apei pînă la circa 40 dyne/cm, avînd în acelaşi timp caracteristici bune ca umectanţi şi spumanţi. Dintr-o serie de produse cercetate, cele mai active s-au dovedit a fi clorurile de dodecaoximetilpiridiniu şi tetradecaoximetilpiridiniu.

Szymanowski, J., Broniarz, J. şi Michalak, L., Przem. Chem., **54**, nr. 5, mai 1975, p. 290—293.

MEDICAMENTE

N_4-Alchil-arilderivaţii 6-azacitidinei. O serie de nucleozide şi preparate analoge ale acestora, apropiate din punct de vedere stereochimic de nucleozidele naturale, componente ale acizilor nucleinici, prezintă un deosebit interes şi s-au introdus în practica clinică, avînd o acţiune citostatică. În vederea obţinerii unor noi preparate biologic active, prin reacţia dintre 2-(2',3',5'-tri-o-benzoil-β-D-ribofuranozil)-5-clor-triazin-3-ona cu aminele alifatice şi aromatice, s-au obţinut N_4-dietil-, N_4-dietanol-, N_4-morfolin-, N_4-*n*-carboxifenil-, N_4-*n*-carbometoxifenil-, N_4-*n*-nitro-

feniltribenzoil-6-azacitadine. După scindarea grupelor de protecţie cu amoniac sau metilat de sodiu în metanol, s-au obţinut nucleozidele libere corespunzătoare.

Cerneţki, V. P., Semeniuk, D. V. şi Burlii, N. G., Ucr. Him. J., **41**, nr. 5, mai 1975, p. 512—516.

Noi substanţe cu acţiune farmaceutică 1961—1973. În anii 1961—1973 au fost introduse 1017 noi substanţe, definite chimic drept medicamente umane sau veterinare. În acest număr nu intră produsele biologice ca seruri, vaccinuri etc. Sînt indicate statistici pentru substanţele cu activitate farmaceutică după ţara în care se găsesc firmele sau instituţiile care le-au descoperit, după ţara care le-a introdus pentru prima dată, după numărul de colective din fiecare ţară etc. De asemenea, se dă o statistică pentru medicamentele retrase din comerţ. În anexă este dată o listă a denumirilor generice pentru noile substanţe cu acţiune farmaceutică.

Reis-Arndt, E., Pharm. Ind., **37**, nr. 4, apr. 1975, p. 233—240.

Carboximetilamidon, un dezintegrant pentru tablete. Deşi amidonul este curent folosit pentru dezintegrare de tablete, există şi alte substanţe care au eficacitate egală sau mai bună.
În lucrare a fost cercetată acţiunea carboximetilamidonului ca dezintegrant pentru tablete, comparativ cu aceea a gumei guar, silicatului de magneziu-aluminiu, amidonului de cartofi, de grîu şi de orez, la presiuni scăzute, medii şi înalte. S-a observat că la presiuni ridicate, timpul de dezintegrare creşte, iar proprietăţile mecanice ale tabletelor devin mai proaste. La creşterea concentraţiei de carboximetilamidon, timpul de dezintegrare descreşte. La presiune scăzută, carboximetilamidonul este un dezintegrant mai bun decît amidonul, dar mai slab decît guma guar şi silicatul de magneziu-aluminiu, dar la presiuni ridicate, el este cel mai eficace. Se discută corelaţia dintre absorbţia apei şi eficacitatea diferiţilor agenţi de dezintegrare.

Sakr, A. M., Kassem, A. A. şi Farrag, N. A., Pharm. Ind., **37**, nr. 4, apr. 1975, p. 283—287.

LACURI ŞI VOPSELE

Despre influenţa adaosurilor cu grupe hidroxilice şi esterice asupra proprietăţilor straturilor de lipire cu adezivi policloroprenici şi poliuretanici pe PVC şi cauciuc. Pe exemplul adaosurilor cu dioctilftalat şi dietilenglicol se demonstrează că, datorită diferenţei între vitezele de difuziune a acestora în straturile de PVC şi cauciuc, caracteristicile straturilor de lipire variază cu o intensitate diferită. În cazul adezivilor policloroprenici, forţa de coeziune a stratului de lipire scade ca urmare a migrării plastifiantului şi, în consecinţă, se reduce rezistenţa lipiturii. În cazul adezivilor poliuretanici, scade aderenţa stratului de lipire la suprafeţele de lipit, ca urmare a reacţiilor chimice dintre dietilenglicol şi grupele izocian ale agentului de întărire, din care rezultă compuşi cu grad mic de polimerizare.

Leuroth, G., Adhäsion, **19**, nr. 5, mai 1975, p. 132—136.

Dispersii coloidale de argile. Stabilitate şi formare de geluri. Argilele naturale gonflabile de tip montmorillonit sau hectorit sînt folosite pe scară mare în industria vopselelor pentru îngroşare şi formare de geluri. Recent au fost sintetizaţi o serie de silicaţi coloidali cunoscuţi sub numele de laponiţi, a căror structuri cristaline seamănă cu aceea a hectoritului natural, dar care formează în apă dispersii limpezi, lipsite de impurităţi minerale. De o deosebită importanţă pentru industria vopselelor este efectul de diluare pe care îl au peptizatorii asupra unor asemenea dispersii; lapoliţi care conţin un peptizator pot forma dispersii în apă cu o concentraţie în substanţe solide de 10% sau mai mult, folosite în industria vopselelor pentru realizarea tixotropiei în coloranţi pe bază de apă. Structura de gel se formează după ce soluţia coloidală a fost adăugată coloranţilor de dispersie. Mecanismul formării gelului prin aceste soluţii coloidale, cu viscozitate redusă, nu este încă binecunoscut; sînt însă indicaţii cu privire la o interacţiune cu coloizii de protecţie.
Sînt descrise cercetările privind influenţa tipului de electrolit, a valorii *p*H-ului şi a duratei asupra proprietăţilor reologice ale unor soluţii de laponit S, în absenţă de pigmenţi, emulsii şi coloizi de protecţie.

Neumann, B. S. şi Samson, K. G., Farbe Lack, **81**, nr. 6, iun. 1975, p. 514—520.

Toxicitatea solvenţilor din lacuri. Pentru a asigura condiţii optime de lucru în industria lacurilor este necesar ca, în afara respectării concentraţiilor limită fixate de organele de igienă a muncii, să se ţină seama şi de următorii factori: viteza de volatilizare şi de întindere a solvenţilor, metoda de lăcuire, consumul de lac în unitatea de timp, mărirea suprafeţelor de lăcuit, caracteristicile spaţiului de lucru (dimensiuni, condiţii de ventilaţie), solicitarea fizică a muncitorilor în decursul orelor de muncă (variaţia volumului de aer inspirat) şi sensibilitatea particulară a fiecărui muncitor. Prin evaluarea tuturor acestor parametri se creează premisele elaborării unor instrucţiuni de protecţie a sănătăţii mai apropiate de cele realizate.

Walter, A., Adhäsion, **19**, nr. 6, 1975, p. 178—183.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Posibilităţi de acoperire a necesarului de furfurol pe baza hidrolizei deşeurilor vegetale. În decursul ultimilor ani, cererea de furfurol pe piaţa mondială a crescut foarte mult, în special datorită extinderii rapide a producţiei de răşini furanice. Această conjunctură s-a reflectat asupra preţului furfurolului, care a crescut de la 400 dolari/t în 1971, pînă la 4 000 dolari/t în 1974. Deoarece în prezent necesarul mondial de furfurol este acoperit predominant prin utilizarea materiilor prime vegetale, se propune extinderea acestei baze prin valorificarea paielor de rapiţă. Cercetările efectuate la scara laborator şi pilot în R. P. Polonă au dus la elaborarea unui proces tehnologic economic de obţinere a furfurolului din paie de rapiţă.

Maciolek, R., Chemik, **28**, nr. 4, apr. 1975, p. 150—151.

Hidroperoxidul de cumen, utilizat drept produs intermediar pentru sinteza fenolului şi a acetonei. Se prezintă procedeele industriale de obţinere a fenolului, insistîndu-se în special pe tehnologia de producere a fenolului şi acetonei prin procedeul cumen. Se apreciază că procedeul cumen îşi va menţine poziţia dominantă în producţia fenolului şi acetonei pînă în momentul introducerii unuia din procedeele noi, experimentate în prezent, care se va dovedi mai economic. Un astfel de procedeu se bazează pe utilizarea hidroperoxidului de cumen, a cărui obţinere, în condiţii tehnice relativ uşoare (100—125 °C, 5 atm.), nu ridică probleme din punctul de vedere al aparaturii şi coroziunii. Transformarea hidroperoxidului de cumen în produsele finale ale procesului are loc printr-o reacţie autocatalitică.

Kulicki, Z. şi Franek, L., Chemik, **28**, nr. 4, apr. 1975, p. 147—149

Purificarea acrilatului de metil prin distilare extractivă. Acrilatului de metil folosit la obţinerea fibrei sintetice nitron i se impun condiţii de calitate relativ severe (apă sub 0,15%, impurităţi — acrilonitril, acetonă, metanol, eter dimetilic — sub 0,3% şi acid acrilic — maximum 0,01%).
S-a studiat purificarea, în condiţii de laborator, a acrilatului de metil (AM) prin distilare extractivă cu recuperarea dizolvantului şi uscarea azeotropă a acrilatului de metil.
Se dau curbele binodale pentru sistemul acrilat de metil-apă-metanol, la temperaturi de 8,5—40 °C. Ca agent de extracţie s-a folosit apa, la un raport optim AM: apă = 1:15—20.
Se descriu modul de lucru şi rezultatele obţinute.
Experimentările efectuate au permis să se arate că metoda propusă permite obţinerea acrilatului de metil de puritate ridicată, înlătură secţia de uscare a monomerului cu clorură de calciu şi simplifică mult schema de purificare folosită industrial.

Ribakova, I. D. şi Ugleva, L. M., Him. Promîşl, nr. 4, apr. 1974, p. 264—266.

Procedeu pentru obținerea unei soluții apoase de 2-butin-1,4-diol utilizabilă în galvanotehnică. A fost elaborată o nouă tehnologie de obținere a butindiolului, la presiune atmosferică, folosind o aparatură adecvată, în care, în vederea evitării exploziilor, acetilena se introduce în vasul de reacție prin aspirare cu o pompă cu inel de apă. S-a folosit un catalizator pe bază de cupru, depus pe un suport inert. Butindiolul, obținut sub formă de soluție apoasă, s-a folosit drept adaos în băile de nichelare lucioasă, cu rezultate deosebit de bune.

Rusev, D. și Gavrilov, G., Chem. Abstr., 47, nr. 4, apr. 1975, p. 153—155.

Hidrocarburi din șisturi bituminoase. Metodele de prelucrare „in situ" a șisturilor bituminoase sînt considerate la ora actuală cele mai atractive. Ținînd seama de faptul că gazeificarea directă subterană a șisturilor întîmpină dificultăți ca urmare a porozității și permeabilității necontrolabile a straturilor, se preconizează escavarea și mărunțirea prin procedee clasice a șisturilor, care să asigure șarje cu caracteristici fizice dorite. Combustia parțială și distilarea șisturilor urmează să se facă în camere subterane urmînd ca hidrocarburile rezultate să fie colectate printr-un sistem de canale și apoi aduse la suprafață prin puțuri.

Bond, H. E., The Petroleum Economist XLII, nr. 7, p. 245—246.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea volumetrică a sodiului în criolita sintetică. A fost pusă la punct o nouă metodă de determinare a sodiului în criolită sintetică, bazată pe separarea sodiului cu ajutorul schimbătorilor de ioni. În prima etapă, se separă aluminiul sub formă de oxalat, pe anionitul Zerolit FF. Eluatul se trece apoi în forma hidroxil și se dozează volumetric sodiul, prezent sub formă de NaOH, cu o soluție de acid clorhidric. Rezultatele determinărilor sînt în concordanță cu cele obținute prin metoda gravimetrică.

Neubaner, L. și Pádel, J., Chem. Prům. 25, nr. 5, mai 1975, p. 236—237.

Determinarea bismutului prin extracție și fotocolorimetrare. A fost pusă la punct o nouă metodă de dozare a bismutului prin extracție, urmată de fotocolorimetrare. Bismutul se extrage sub forma complexului BiI_4^- cu ajutorul unei soluții benzenice de tributil-fosfat (TBF). Din soluții azotice, bismutul este extras, practic total, cu TBF, sub forma compusului $HBI_4.3TBF$, care are un coeficient molar de absorbție la 370 nm de $5{,}4.10^4$.

Gorlaci, V. F. și Tcaci, E. V., Ucr. Him. J., 41, nr. 5, mai 1975, p. 534—537.

O nouă metodă fotocolorimetrică-diferențială pentru determinarea P_2O_5. S-a pus la punct o nouă metodă de dozare fotocolorimetrică-diferențială a P_2O_5 cu ajutorul fotocolorimetrului FEK-56, care permite înlocuirea soluției etalon „de zero" prin filtre colorate în albastru. Avantajul metodei constă în scurtarea sensibilă a duratei determinării și eliminarea necesității preparării soluției etalon „de zero".

Kîrșev, I. și Popov, S., Chem. Abstr. 47, nr. 4, apr. 1975, p. 158—160.

Analiza metalelor prin separare solid-lichid după o extracție lichid-lichid. Determinarea spectrofotometrică a unor metale prin extracția complecșilor de metal cu naftalină topită. Se descrie o metodă nouă de separare solid—lichid, după o extracție lichid—lichid, aplicată la determinarea cuprului, zincului, magneziului și cadmiului complexați cu oxină, a cuprului complexat cu 2-metiloxină, a nichelului complexat cu dimetilglioximă sau cu α-benzildioximă. Metoda se bazează pe formarea cantitativă a acestor complecși care sînt apoi extrași cu naftalină topită. Amestecul de complex de metal și naftalină este apoi dizolvat în dimetilformamidă și fiecare metal este determinat spectrofotometric. A fost urmărită influența exercitată de diferiți factori (domeniul de concentrație a ionului de metal, *p*H-ul, cantitatea de reactant și de naftalină) și au fost stabilite absorbtivitatea molară, senzitivitatea și deviația relativă standard.

Fujinga, T., Satake, M. și Yonekubo, T., Bull. Soc. Chem. Japan, 48, nr. 3, mart. 1975, p. 899—901.

Teoria analizei prin absorbție atomică în flacără. 4. Valorile calculate ale temperaturii și compoziția de echilibru a flacării acetilenă—oxid de azot, acetilenă—aer. S-a efectuat calculul termodinamic al temperaturii și compoziției flăcării acetilenă—aer și acetilenă—oxid de azot într-un interval larg al raportului oxidant/combustibil. Sînt explicate și interpretate cantitativ unele particularități ale flăcărilor menționate, în special proprietățile puternic reducătoare a flăcării acetilenă—oxid de azot în regimul „roșu" de ardere și transparența acestei flăcări în domeniul lungimilor de undă mai mici de 200 nm.
Sînt date: temperatura și compoziția flăcărilor acetilenă—aer și acetilenă—oxid de azot funcție de parametrul α (caracteristică a raportului dintre oxidant și amestec combustibil); influența prezenței apei asupra temperaturii flăcării acetilenă—oxid de azot; influența presiunii asupra temperaturii flăcării reducătoare acetilenă—oxid de azot. Sînt prezentate rezultatele calculelor energiilor de disociație pentru ambele tipuri de flacără în regim optim de ardere.

Lvov, B. V., Kruglikova, L. P., Polzik, L. K. și Kațkov, D. A., J. Anal. Him., 34, nr. 5, mai 1975, p. 846—852.

Determinarea conținutului de dimetiltereftalat și a produselor care îl însoțesc în aer prin metoda cromatografică de gaz—lichid. S-a elaborat o metodă cromatografică de gaz—lichid folosită la determinarea substanțelor volatile (formiat de metil, acetat de metil, metanol, *p*-xilen, benzoat de metil, aldehidă *p*-toluică, eter *p*-toluic și alcool *p*-toluic) și greu volatile (ditolilmetan, dimetiltereftalat) prezente în aer, în intreprinderile industriale. Cantitatea minimă detectabilă este cuprinsă în limitele 0,004—4,3 mg/cm³. Eroarea relativă medie a determinărilor este de 9—15%, pentru metanol fiind de 30%.
Se prezintă: cromatograma unui amestec sintetic cuprinzînd substanțele mai sus menționate, și cromatograma obținută la analiza aerului din secția de fabricare a dimetiltereftalatului și graficul de determinare a coeficientului de sensibilitate a detectorului la dimetiltereftalat la o creștere în trepte a temperaturii.

Hvostikova, A. A., Reznikov, S. A., Sidorov, R. I., Zuițeva, L. I. și Vahrușeva, G. I., J. Anal. Him., 30, nr. 5, mai 1975, p. 1001—1004.

O nouă tehnică pentru analiza mărimii unor particule de aerosoli și pulberi fine, cu ajutorul unui ultramicroscop. În ultimii ani analiza mărimii particulelor de aerosoli a dovedit un interes tot mai mare în legătură cu aplicarea ei la controlul poluării. În acest scop au fost aplicate tehnici cu ultramicroscop. Tehnica propusă de autori pentru analiza dimensiunii particulelor de aerosoli și de pulberi fine, și chiar de picături fine de lichid, se deosebește de tehnicile cunoscute, prin anumite aspecte, ca: efectuarea sedimentării se face în aer sau apă funcție de mărimea particulelor; sedimentarea este foarte puțin profundă; concentrația de particule într-un anumit strat din celula de sedimentare se face cu ajutorul unui ultramicroscop. Legarea dispozitivului de un sistem de vid înlătură disturbarea aerosolului în timpul observărilor. Cu această tehnică se pot determina dimensiuni de particule cu cîțiva zeci de microni diametru.
Sînt prezentate aparatura și rezultatele experimentale obținute în cazul aerosolilor de acid stearic, fum, tutun, pigment de oxid de fier.

Yoshida, T., Kousaka, Y. și Okuyama, K., Ind. Eng. Chem., Fundam. 14, nr. 1, febr. 1975, p. 47—51.

Determinarea potențiometrică a pirocatechinei în rezorcină cu folosirea unui electrod polarizat. Analiza curbelor de polarizare obținute în soluții alcaline cu conținut de plumb și diferite cantități de rezorcină au arătat că prezența rezorcinei în soluție nu influențează potențialul de polarizare a electrodului de platină microdisc. Se propune o metodă de determinare a pirocatechinei, la un exces de 50 ori rezorcină, bazată pe titrarea potențiometrică a pirocatechinei cu săruri de plumb (II), cu folosirea de electrod de platină polarizat, la temperatură de 60—70 °C, în mediu alcalin. Metoda se caracterizează prin simplitate, rapiditate și precizie satisfăcătoare.

Cikrîzova, E. G. și Homenko, V. A., J. Anal. Him., 30, nr. 5, mai 1975, p. 993—995.

APE REZIDUALE

Îndepărtarea substanţelor organice din apele reziduale. Hidrocarburile parafinice şi aromatice pot fi îndepărtate cu succes din apele reziduale ale rafinăriilor prin autooxidare aplicată în treapta a doua sau a treia a procesului de purificare. Este recomandabilă folosirea unei ape bogate în oxigen şi un echipament de aerare adecvat (turboagitatoare, reactoare cu aer sub presiune). Reacţiile de autooxidare sînt avantajate de prezenţa hidroperoxizilor în faza iniţială. Produsele autooxidării sînt CO şi CO_2, care pot fi îndepărtate prin stripare. Oxidul de carbon poate fi folosit drept adaos la combustibilul de cazane. La presiuni parţiale de oxigen de 2,8—3,5 kgf/cm² toate hidrocarburile din apele reziduale se descompun în proporţie de 95%, în intervale de timp de 240—300 ore.

Yorulmaz, Y. şi Manning, F. S., Processing, iun. 1975, p. 63—64

DIVERSE

Regenerarea cărbunelui activ granulat. Pe baza unor cercetări experimentale a fost elaborat un regim mai economic de regenerare a cărbunelui activ, utilizat pentru purificarea apelor reziduale. S-a stabilit că la temperaturile de regenerare optime, cuprinse între 850 şi 1000 °C, cantitatea de regenerator se reduce pînă la 0,04 kg/kg cărbune utilizat, iar un timp de retenţie de 10 minute este suficient pentru regenerare. Consumul de energie este de 1 kg abur/kg cărbune. Se recomandă efectuarea regenerării în cuptoare verticale.

Hančil, V., Chem. Prům., nr. 5, mai 1975, **25**, p. 243—246.

Combustibili gazoşi şi lichizi din cărbune. Obţinerea gazelor, gudroanelor şi uleiurilor prin predegazarea cărbunilor de centrale termice — procedeul Lurgi-Ruhrgas. Prezintă din nou interes procedeele care permit transformarea cărbunilor în combustibili gazoşi şi lichizi. Dintre aceste procedee, procedeul Lurgi-Ruhrgas îmbină multiple avantaje economice pentru obţinerea de gaze, uleiuri şi gudroane: capacităţi volumare mari, lipsa necesarului de O_2 sau abur, degazarea cu un consum mic de căldură, ardere de cocs pentru încălzire şi obţinerea unui cocs într-o formă adecuată pentru a fi introdus cald în cazane, drept combustibil. Randamentele în produse gazoase şi lichide depind de temperatura de lucru. Pe baza cunoştinţelor actuale se pot prevedea modificările care trebuie aduse procedeului pentru a putea fi aplicat în instalaţii.

Döring, H., Sommers, H. şi Rammler, R., Erdöl Kohle, **28**, nr. 5, mai 1975, p. 225—232.

Noi progrese la fabricarea săpunurilor fine. În industria săpunurilor, o deosebită dezvoltare a fost înregistrată în ultimii ani la producţia de săpunuri fine, în special a săpunurilor de toaletă. Noile sorturi de săpunuri pot fi clasificate în patru grupe: săpunuri cu compoziţie complicată; săpunuri multicolore; săpunuri cu forme bizare; săpunuri de hotel. Pentru fiecare din aceste sorturi sînt indicate procedeele tehnologice aplicate la societatea G. Mazzoni (Italia).

Monticelli, L. J., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **101**, nr. 8, mai 1975, p. 203—205.

recenzie

***Colloque international sur l'analyse par activation de tres faibles quantites d'elements. **Colocviul internaţional asupra analizei prin activare de cantităţi foarte mici de elemente.** (C.E.N. Saclay-Franţa, 2—9 oct. 1972), Ed. Akadémiay Kiadó, Budapesta, 1975, 887 pag.

Acest volum a fost consacrat Colocviului internaţional asupra analizei prin activare, organizat de Centrul Naţional de Cercetare Ştiinţifică în colaborare cu Comisariatul de Energie Atomică din Franţa, care a avut loc la Centrul de Studii Nucleare, Saclay, în perioada 2—9 octombrie 1972.

La şedinţele de lucru ale Colocviului internaţional au luat parte peste 100 participanţi activi din peste 15 ţări, printre care Franţa, S.U.A., U.R.S.S., Belgia, Anglia, R.F. Germania, etc., fiind comunicate 78 lucrări ştiinţifice de specialitate. În cadrul acestui colocviu s-au prezentat o serie de lucrări deosebit de valoroase de aplicaţii ale analizei prin activare în fizică, chimie şi biologie. Studiile de radiochimie şi de analiză a metalelor prezentate au demonstrat progresul foarte mare realizat în ultimii ani în domeniul separărilor chimice foarte fine şi foarte rapide, ca urmare a generalizării utilizării detectorilor cu cristale de germaniu dopaţi cu litiu.

Comunicările prezentate au adus de asemenea dovada dezvoltării utilizării analizelor prin activare cu fotoni γ şi cu particule încărcate pentru dozarea de urme de elemente uşoare în metale pure şi semiconductori. Graţie numai acestor metode de analiză s-a demonstrat că este posibil de a prepara metale cu mai puţin de cîteva zeci de părţi per miliard de carbon şi de oxigen.

S-au arătat prin exemple concrete posibilităţile foarte interesante de aplicare a protonilor de 11 MeV în comparaţie cu analiza prin activare cu neutroni.

Rezultatele lucrărilor de analiză prin activare a semiconductorilor au confirmat posibilităţile reale ale acestei metode. În plus, precizia dozajului a fost îmbunătăţită şi riscurile erorilor posibile ca urmare a interferenţelor nucleare au fost studiate pentru a fi delimitate cît mai exact posibil.

Lucrările referitoare la analizele semiconductorilor prin activare cu neutroni au arătat că aceste analize se vor impune în viitorul apropiat.

Volumul cuprinde următoarele părţi:

— partea 1, cu capitolele: microanaliza suprafeţelor şi analiza sistematică a metalelor de înaltă puritate prin iradiere cu neutroni, dozarea unor elemente prin iradiere cu neutroni şi dozarea elementelor din metale prin iradiere cu neutroni rapizi, fotoni şi cu particule încărcate;

— partea a 2-a: aplicaţiile analizei prin activare în ştiinţele solului;

— partea a 3-a: analiza sistematică a materialelor semiconductoare prin iradieri cu neutroni, dozarea unor elemente în materiale semiconductoare, dozarea unor elemente în materiale semiconductoare prin iradiere cu particule încărcate, studiul unor probleme particulare ale analizei prin activare;

— partea a 4-a; utilizarea analizei prin activare în biologie, utilizarea analizei prin activare la studiul mediului înconjurător.

Printre lucrările comunicate în cadrul acestui colocviu se apreciază ca foarte valoroase şi deosebit de interesante pentru specialiştii care se ocupă de acest domeniu următoarele:

1. *Utilizarea schimbătorilor anorganici în separări radiochimice ale materialelor de înaltă puritate activate cu neutroni.* Autori: *J. Cuypers, F. Girardi, F. Mousty* — Italia.

Articolul tratează utilizarea schimbătorilor minerali în analiza destructivă a materialelor de mare puritate, în particular pentru determinarea sistematică a unui mare număr de elemente. Se indică pe scurt îmbunătăţirile recente ale metodei care permit să se evalueze matematic modurile de separare radiochimică cu ajutorul schimbătorilor minerali. Se descriu modurile de separare în cazul dozării impurităţilor în aluminiu şi în zinc de înaltă puritate şi rezultatele obţinute în cazul unui eşantion de zinc ales ca etalon.

2. *Analiza prin activare aplicată la Şcoala de Mine din Saint-Etienne: aplicaţie la*

studiul fierului de foarte înaltă puritate. Autori: *A. Lesbats, M. R. Tardy* — Franţa.

Lucrarea scoate în evidenţă importanţa pe care o are cunoaşterea cu precizie a concentraţiei fiecărui element străin prezent în metale de foarte înaltă puritate. Se arată cum un laborator situat departe de centrele atomice poate utiliza analiza prin radioactivare. Autorii se referă la analiza fierului foarte pur, pentru care au pus la punct o nouă metodă simplă şi rapidă utilizînd extracţia cu acetat de butil, care permite o separare selectivă şi cantitativă a matricei fierului. Se arată că schemele de analiză propuse sînt cele mai rapide posibil, oferind totodată maximum de certitudine. Metoda de analiză prin activare a fost utilizată de autori şi pentru cercetarea şi dozarea impurităţilor în aluminiu, magneziu şi molibden.

3. *Automatizarea unei scheme de analiză sistematică a fierului de înaltă puritate.* Autori: *Ch. Cleyrergue, N. Deschamps* — Franţa.

Din necesitatea de a simplifica analizele de fier, autorii au studiat fixarea fierului pe bioxid de staniu în funcţie de temperatură şi de concentraţia acidului azotic şi măsurarea capacităţii de fixare a bioxidului de staniu pe fier. Acest studiu răspunde nevoii de a simplifica separările chimice şi de a obţine o metodă uşor automatizabilă. Automatizarea unor operaţii chimice corespunde unui dublu scop: realizarea unui mare număr de analize în minimum de timp şi reducerea manipulărilor de produse radioactive la maximum. Operaţiile chimice descrise în schema de analiză separă elementele dozate în fier în cinci fracţiuni la care radioactivitatea γ este măsurată cu ajutorul unui detector Ge — Li. Partea automatizată a schemei durează 40 min şi este posibil ca o singură persoană să efectueze cinci analize în două zile. Schema permite să se execute analiza a 15 elemente dozate în fier.

4. *Analiza sistematică a urmelor de elemente în aur metalic prin activare cu neutroni.* Autori: *S. May, D. Piccot, G. Pinte* — Franţa.

Se descrie o metodă pusă la punct pentru analiza impurităţilor din aur prin activare cu neutroni. Impurităţile sînt în general separate în 3 fracţiuni care sînt măsurate prin spectrometrie gama. Apriori dificultatea metodei constă în faptul că aurul dobîndeşte prin activare cu neutroni o foarte mare radioactivitate, de unde necesitatea de a fi manipulat cu mijloace de protecţie adecvate şi eficace. Această dificultate nu este decît aparentă întrucît metoda permite separarea rapidă a matricei foarte active de impurităţile analizabile ulterior, fără să ridice probleme majore de radioprotecţie. Pentru analizarea impurităţilor din aur autorii au folosit un flux de neutroni de 2.10^{14} n/cm^2, s. După iradiere are loc procesul de separare electrolitică a matricei, care permite revenirea la condiţii de manipulare normală.

Prin această metodă sînt detectabile 29 de elemente.

5. *Dozarea prin activare cu neutroni a impurităţilor în argintul foarte pur, cu separarea elementelor prin extracţie.* Autori: *P. I. Artyukhin, E. A. Startseva, A. V. Nikolaev* — U.R.S.S.

Argintul metalic foarte pur găseşte din ce în ce mai multe aplicaţii în diferite domenii ale ştiinţei şi tehnicii. Interesul pentru obţinerea argintului pur este însoţit de cercetări şi puneri la punct de noi metode de preparare. Metodele de rafinare permit obţinerea de argint cu un conţinut de 99,9999% în elementul fundamental. Punerea la punct a metodelor de rafinare este legată de analiza unor cantităţi foarte mici de impurităţi. Una din metodele de analiză cele mai sensibile este metoda de activare cu neutroni.

Autorii au elaborat o metodă de analiză prin activare cu neutroni a 24 de microimpurităţi în argint, utilizîndu-se cristale de NaI(Tl). Se arată de asemenea că utilizînd un detector de Ge-Li schema de separare a impurităţilor se simplifică mult.

6. *Utilizarea unui detector semiconductor pentru analiza sistematică a aluminiului.* Autori: *J. Blouri, M. Fedoroff, G. Revel* — Franţa.

În articol descrie că iradierea cu neutroni timp de 7 zile la un flux de neutroni termici de 3.10^{12} n/cm^2, s şi utilizarea unui detector de Ge-Li au permis să se caracterizeze, fără separare chimică, puritatea eşantioanelor de aluminiu de diferite provenienţe. Autorii au cercetat în mod sistematic 33 de elemente care sînt semnificative în privinţa purităţii aluminiului. Această metodă poate fi utilizată pentru analiza simultană a două probe după o singură iradiere cu neutroni.

În articol sînt precizate modalităţile de măsurare şi de calcul al radioactivităţilor, indicîndu-se limitele de detecţie obţinute. Acestea sînt cuprinse între 5.10^{-2} şi 5.10^{-6} μg/g pentru elementele cercetate. Pentru unele dintre ele (Fe, Zn, Zr) aceste limite pot fi îmbunătăţite printr-o separare chimică simplă.

7. *Analiza nedestructivă a impurităţilor în Ag, Al şi Co utilizînd activarea cu protoni de* 11 *MeV.* Autori: *L. J. Debrun, J. N. Barrandon* — Franţa.

Autorii au dozat 30 de elemente în Al şi Co şi 24 de elemente în Ag. S-au ales protonii căci aceste particule sînt singurele care permit efectuarea unui dozaj nedestructiv în Ag şi Co la nivelul urmelor, fără interferenţă. Rezultatele obţinute au condus pe autori la ideea că activarea cu protoni va fi utilizată în cazul Ag, Co, Ir, Hg, Te, As, Ga, pămînturilor rare etc., pentru care activarea cu neutroni este în dificultate.

În articol se apreciază că aplicaţiile cele mai interesante ale metodei descrise sînt: analiza urmelor de impurităţi în pămînturile rare, metale preţioase, metale alcaline şi în compuşi, cum sînt HgTe, CdTe, AsGa etc.

8. *Determinări de urme în semiconductori prin activare cu neutroni.* Autor: *J. Hoste* — Belgia.

Articolul descrie determinarea urmelor în germaniu, siliciu şi seleniu. Prin aplicarea metodelor gamaspectrometrice precedate sau nu de separări chimice este posibilă dozarea următoarelor elemente: în germaniu: As, Cu, Au, Ga, Zn, Hg, Cr, Sn, Sb, Co, In, Ni, Ir, Se, Sc, Ar, Ta, Hf şi U; în siliciu: P, Au, Sb, Ga, Fe, K, Cr, Mo, Sn, As, Co, In, Zn, Cu, W, Ta, Na, Eu, Sm, La, Sc şi Tl; în seleniu: Cl, Br, I, P, S, Te, Na, K, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Ga, Sc, Ag, Cd, La, W, Au şi Te.

Concentraţiile şi limitele de detecţie variază de la cîteva părţi per milion la 10^{-3} părţi per miliard.

9. *Analiza seleniului pur prin radioactivare cu neutroni.* Autor: *E. P. Mignonsin* — Belgia.

Metoda propusă se aplică la analiza impurităţilor din seleniu. După dizolvare într-un amestec de acizi fluorhidric şi azotic metoda permite separarea radioizotopilor în trei mari grupe conţinînd fiecare de la 12 la 14 elemente, pe coloane de răşină Dowex I, X-8,200—400 mesh. Schema pusă la punct permite separarea a 31 de elemente din care 13 lantanide într-o singură probă. Analizele a două probe diferite arată purificarea obţinută în cazul seleniului de puritate industrială. După autor sulful, fosforul, cromul, telurul, mercurul şi fierul constituie impurităţile majore ale acestei probe.

10. *Analiza metalelor rare şi a materialelor semiconductoare prin activare cu helion-3 şi neutroni termici.* Autori: *G. I. Aleksandrova, G. I. Shmanenkova, M. N. Shchulepnikov, L. G. Kondratiev, Yu. A. Glukhov* — U.R.S.S.

Se prezintă metodele de determinare a O şi C în cîteva materiale refractare şi materiale semiconductoare. Pentru determinarea Cu, Mn, Co, Ni, Zn impurităţile se concentrează şi se separă prin metoda cromatografică de extracţie. În articol se discută perspectivele de utilizare a cromatografiei de extracţie în analiza prin activare a materialelor de înaltă puritate.

INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE

OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ • REVISTA DE CHIMIE

Calea Plevnei 139, telefon 49.22.60, CP 2010, Bucureşti, Sectorul VII

Editor şi Administrator: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 41 04 80 sau 23 91 19; cont virament 30.14.5.03.40. BN R.S.R., filiala sectorului 1; abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii; în vînzare la librăriile din ţară; preţul unui exemplar: 8 lei. Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/5949/1974.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Idex 4 4304

PLASTIFIANȚI

Ftalat de dibutil
Ftalat de di-2-etil-hexil
Ftalat mixt cu alcooli C7, C8 și C9
Adipat de di-2-etil-hexil
Sebacat de di-2-etil-hexil

Ulei de floarea soarelui epoxidat
Poliadipat de propilenglicol

Producător

ÎNTREPRINDEREA CHIMICĂ

SOLVENTUL

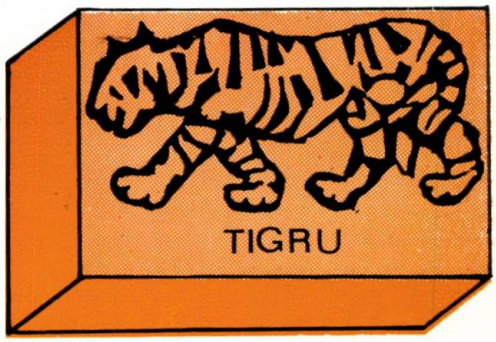
Timișoara, Splaiul N. Titulescu, 31
Telefon : 11851 ; Telex : 43259

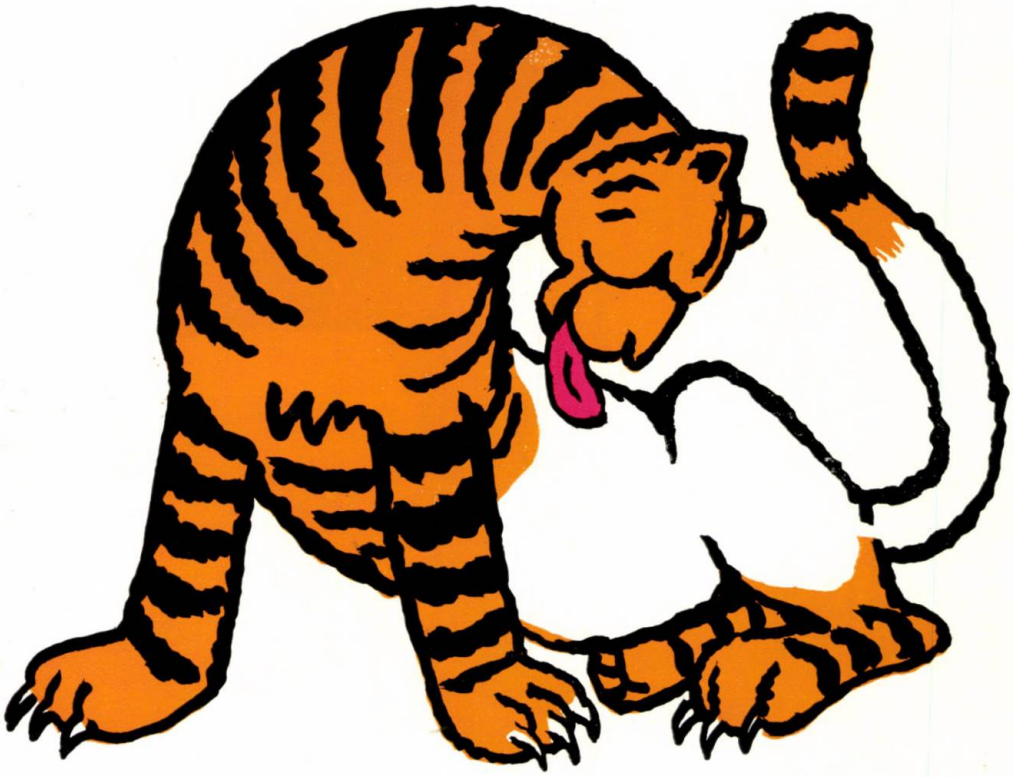
CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI
București, Bd. Ion Șulea, 246

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE,
COSMETICE, COLORANŢI ŞI LACURI

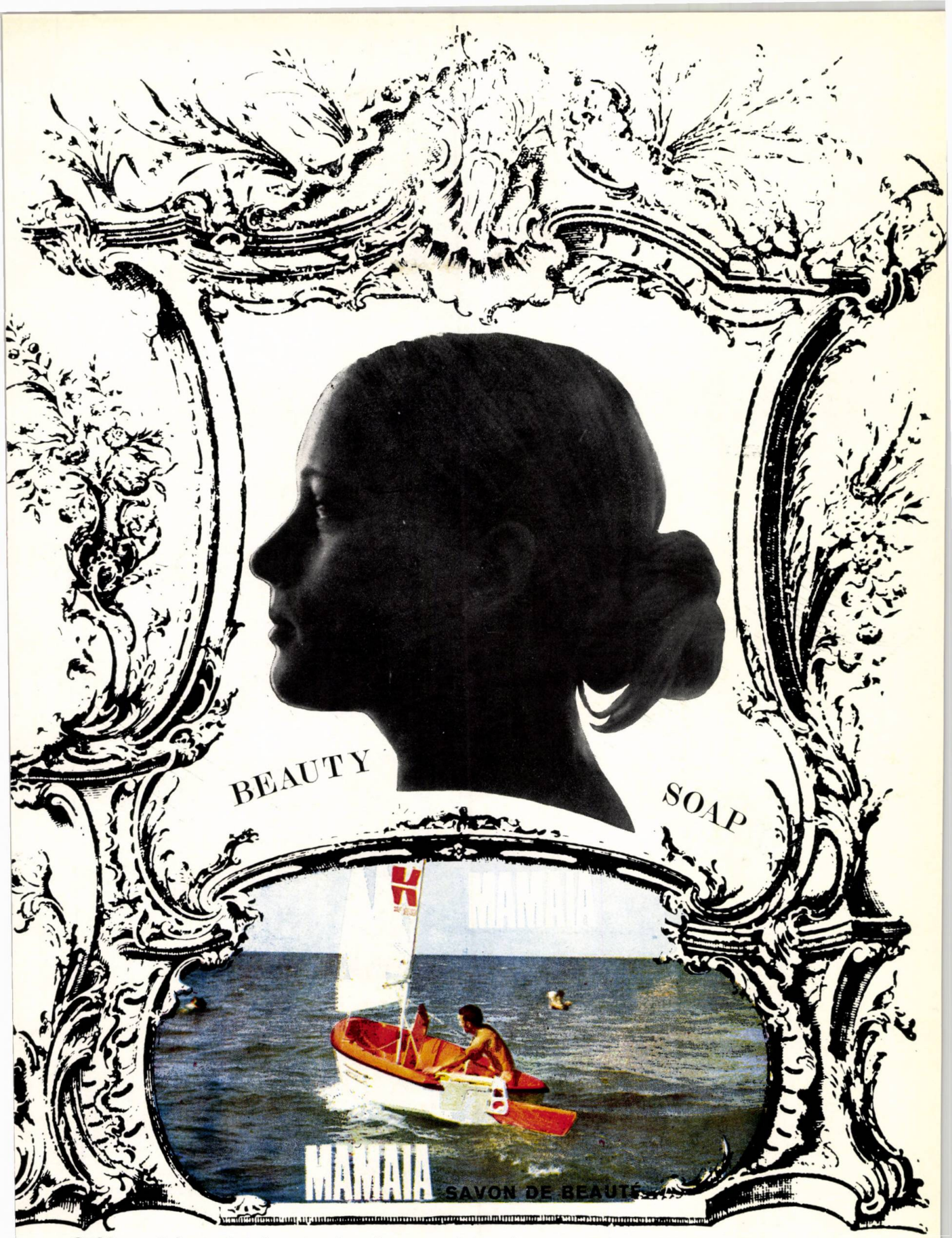
Bucureşti, Bd. Ion Şulea, 246

Intreprinderea de săpun „STELA"
Şos. Colentina, 54
Telefon: 35.03.66
Telex: 11711 issb r
Bucureşti





SĂPUNUL DE RUFE **TIGRU** CURĂŢĂ TOATE PETELE



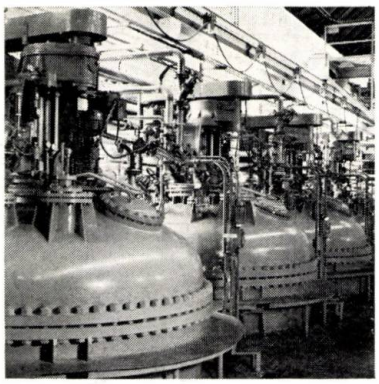
Gold medal at the International competition for cosmetic products—Bratislava'74

ELA" — Enterprise for Soaps. 54, Sos. Colentina; Telephone: 35.03.66; Telex: 11711 issb r, Bucharest — ROMANIA

INDUSTRIAL CENTRAL FOR DRUGS, COSMETICS, DYESTUFFS AND VARNISHES

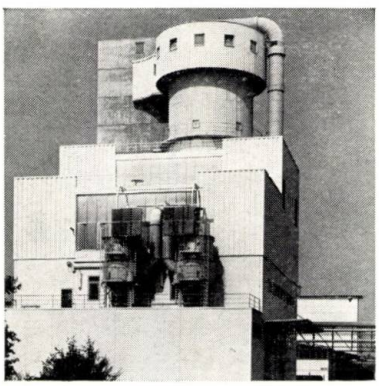
Bucharest, 246, Ion Şulea Bd.

WACKER



Materiale Sintetice
Policlorură de vinil şi
Copolimerizate (Vinol®)
Poliacetat de vinil – Dispersii, homo-, co-,
terpolimere şi cu conţinut de etilenă (vinapas®)
Alcool polivinilic (poliviol®)
Acetat polivinilic (pioloform®)
Polimerizat amestec – acetat de vinil –
etilenă (copolimer Wacker VAE),
Polietilenă de joasă presiune, o polietilenă
cu densitate înaltă (polietilenă Wacker)

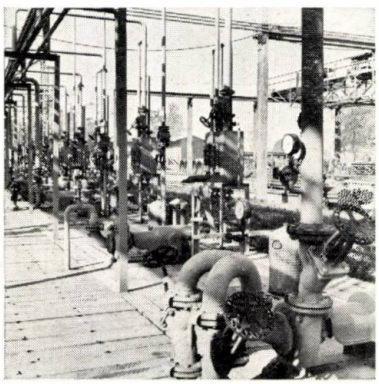
Din productia noastra



HDK-Wacker
Acid silicic de înaltă dispersie

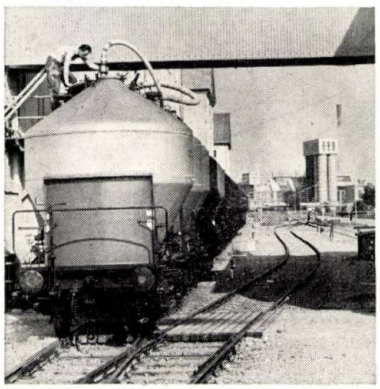
Fibre-MP-Wacker
(Fibre de polimerizat-amestec), un adeziv
în formă de fibre

Solvenţi
Acetat de etil, acetat de metil, solvenţi
amestec (Drawine®) acetat de butil,
alcool butilic, oxalat dibutilic (solvent-O)
alcool diacetonic (solvent DA), ester butilic
al acidului glicolic, (ester G. B.)



Hidrocarburi clorurate
Tricloretilenă (Wacker-tri),
1, 1, 1 – tricloretan (Wacker 3x1®),
percloretilenă (Wacker-per),
hexaclorbutadienă (tripenă®)

Siliconi
Uleiuri, paste, grăsimi, antispumanţi,
impregnanţi, silani funcţionali, mijloace de
protecţie a construcţiilor, mijloace de
separare, adaosuri de lacuri, mijlocitori de
aderenţă, răşini, cauciuc.



Materiale de bază şi produse intermediare
Aldehidă acetică, etil ester al acidului
acetacetic, ester metilic, acetil-acetonă,
n-acid capronic, dietil acetat, dimetil ester
al acidului dietil malonic, n-eter dibutilic,
anhidridă acetică, acetat izopropenilic,
sodă caustică, acid acetic, clor-acetalde-
hidă şi derivaţi, triamidă a acidului
hexametilfosforic, acid izo-valerianic,
electro-zgură, pulbere de sudură topită

Mijloace de protecţie vegetale
pe bază de: cupru, cupru-sulf,
buto-carboximă şi butoxicarboximă

Wacker-Chemie GmbH
8 München 22, Postfach, R.F. Germania

A 1074
PUBLICOM

Combinatul chimic „Victoria"

Orașul VICTORIA, județul BRAȘOV
Aleea Uzinei nr. 8
Telefon interurban: 11120
Telex: 012615 — 012619

livrează:

Amoniac comprimat și în soluție de 20 și 25%
Acid azotic tip 49, 96 și 98%
Azotat de amoniu tehnic
Bicarbonat de amoniu tehnic și alimentar
Sulfat și hidrat de hidrazină
Acid sulfuric pentru acumulatori tip 37, 92 și 98
Sulfit de sodiu tehnic anhidru
Sulfisol (soluție de sulfit de sodiu)
Metanol
Formol tip 29 și 37
Fenoform (amestec de fenol cu formol concentrat)
Paraformaldehidă
Hexametilentetramină tehnică și farmaceutică
Adezivi ureo-formaldehidici:
- Urelit P — pentru încleierea plăcilor aglomerate
- Urelit C — pentru încleierea placajelor
- Urelit R — pentru încleierea lemnului la rece

Rășini ureo-formaldehidice modificate:
- Urelit HM — pentru industria hîrtiei
- Urelit IS — pentru împîsliturl de sticlă
- Viopret TR — pentru apreturi textile

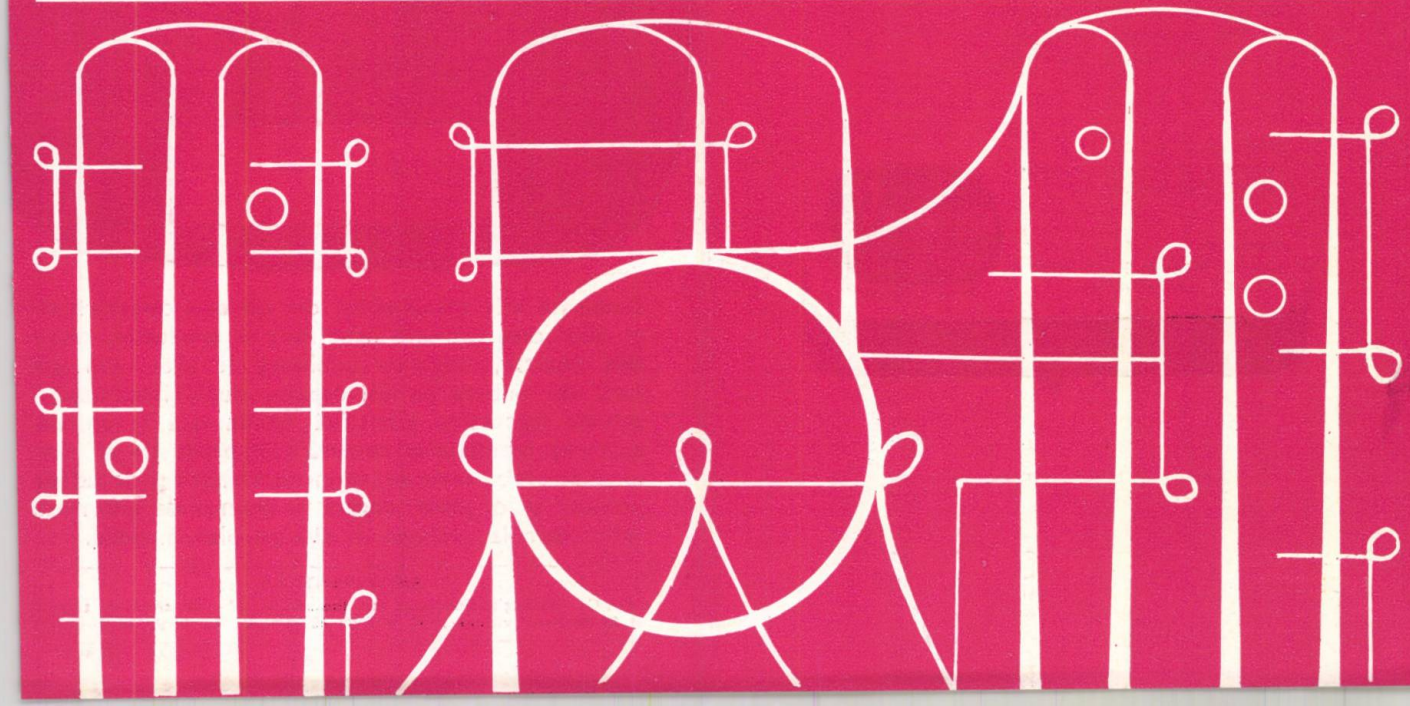
Rășini furanice pentru miezuri de turnătorie:
- Urelit FR-1 și FR-2 cu întărire la rece, pentru fontă
- Urelit FR-3 cu întărire la rece, pentru oțel
- Urelit FC-2 cu întărire la cald

Întăritor pentru rășini
Rășini schimbătoare de ioni:
- Vionit CS-3 cationit puternic acid
- Vionit CS-32 cationit puternic acid macroporos
- Vionit CC-1 cationit slab acid
- Vionit CC-11 cationit slab acid macroporos
- Vionit AT-1 anionit puternic bazic
- Vionit AT-11 anionit puternic bazic macroporos

Nitroceluloză pentru lacuri:
- umectată cu etanol, plastifiată, pigmentată, în diferite culori, N. C. solvită

Clei de nitroceluloză pentru industria încălțămintei
Produse prelucrate din materiale plastice:
- plase, saci, butoaie din polietilenă, țevi P.V.C. și polietilenă ⌀40 — 50 — 63

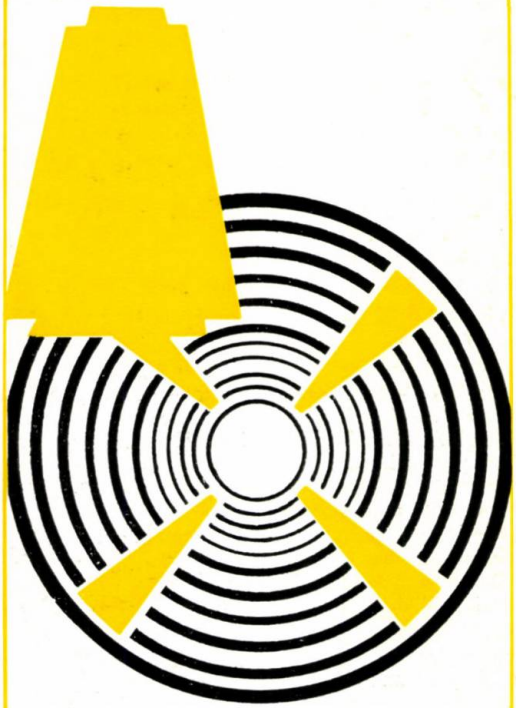
Bisulfitformaldehidă
Rășini fenoformice
Anilină, derivați ai anilinei



FIBRE DE MĂTASE DIN STICLĂ

UN MATERIAL AL PREZENTULUI ȘI AL VIITORULUI

Produsele noastre sînt destinate în special industriei de materiale plastice și industriei electronice, fiind livrate în următoarele sortimente:



— semitort din sticlă (pentru procedeele de extrudere, de trefilare și de bobinare);
— rețea de mătase din sticlă (pentru fabricație manuală);
— mătase din sticlă tăiată;
— fire de mătase din sticlă;
— benzi de mătase din sticlă.

Producător:
VERTEX LITOMYŠL SKLOPLAST'
Trnava — Cehoslovacia

Exportator:
GLASSEXPORT A.G. CS 46174
Liberec — Cehoslovacia

BOHEMIA Glass
MADE IN CZECHOSLOVAKIA

PUBLICOM

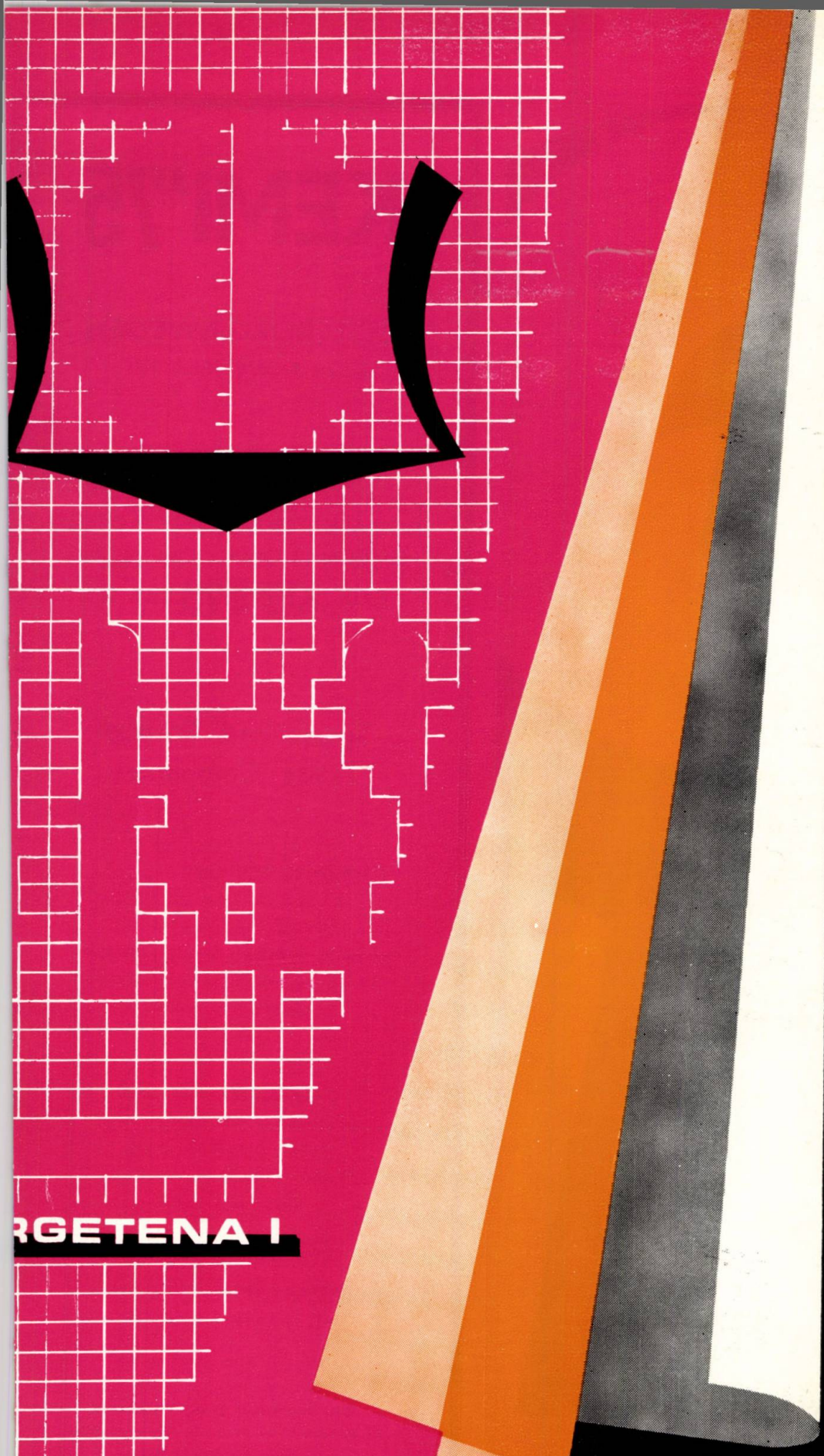
ABONAȚI-VĂ PE ANUL 1976

LA PUBLICAȚIILE INSTITUTULUI CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE

revista de chimie
*
materiale plastice

Destinate atît specialiștilor din sectorul cercetării cît și celor care lucrează nemijlocit în producție, revistele noastre, singurele publicații de acest gen din țară, vor publica pe mai departe studii și comunicări privind cercetarea științifică românească în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producție și eficiența acesteia, teme de inginerie chimică și de utilaje precum și o gamă bogată și diversă de informații referitoare la evoluția chimiei pe plan mondial.

ABONAMENTE LA:
I.P.A.C. — Redacția, București, str. Bosianu nr. 27 — 29, sector 5, telefon: 41 04 80, cont viramen: 30 14 5 03 40 B.N.R.S.R., filiala sectorului 1



RGETENA I

Combinatul Petrochimic Pitești

vă stă oricînd la dispoziție cu:

INFORMAȚII
privind produsul său ARGETENA I — marca înregistrată a polietilenei de înaltă presiune;

MOSTRE
de ARGETENA I, produs din care prin injecție și suflare se obțin:

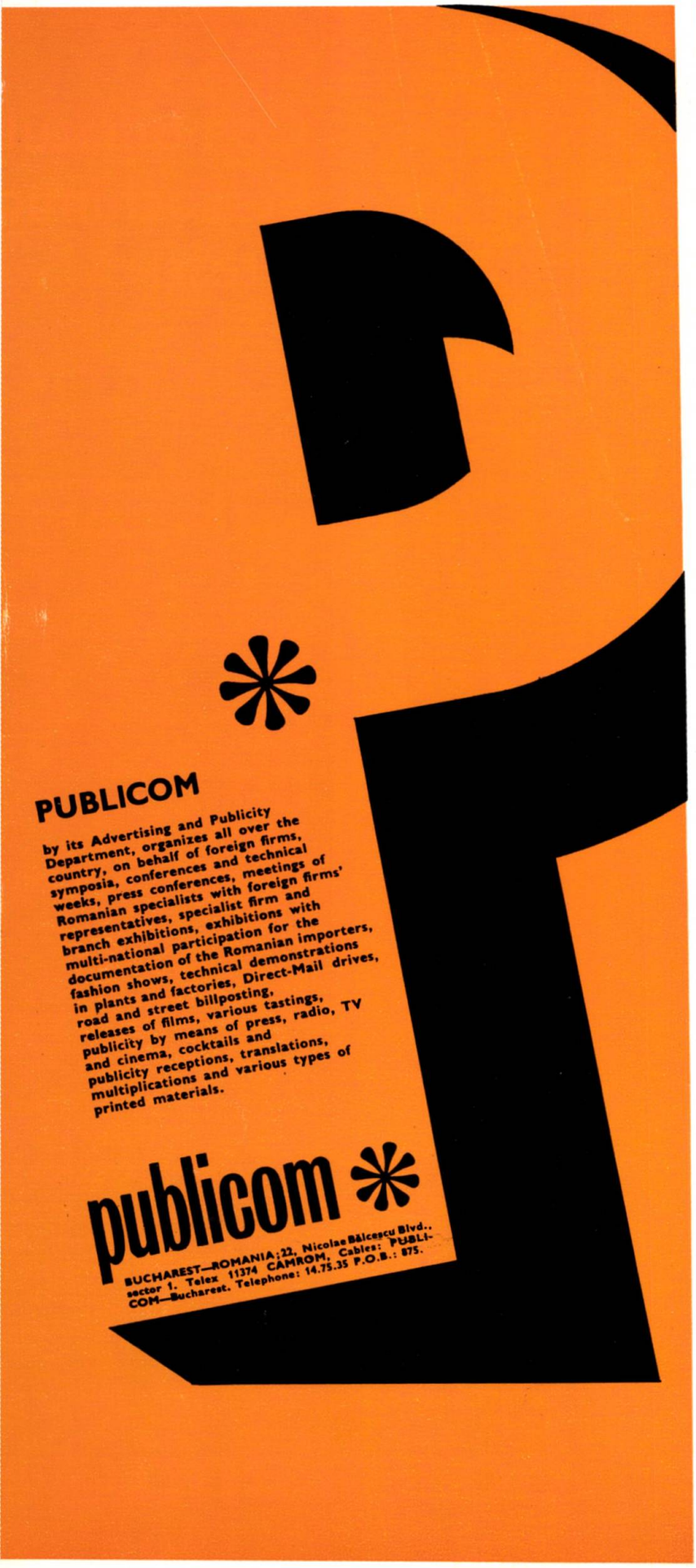
- conteinere
- vase pentru substanțe corosive
- tuburi
- obiecte de uz casnic
- jucării
- flacoane

Cu ARGETENA I, se realizează de asemenea:

- căserări
- acoperiri de cabluri
- ambalaje pentru industria alimentară, chimică și farmaceutică

ARGETENA I
se exportă prin
CHIMIMPORTEXPORT
Bd. Republicii 10
Telefon 16 06 36
Telex: 011184, 011185
București
ROMANIA

polietilenă românească



PUBLICOM

by its Advertising and Publicity Department, organizes all over the country, on behalf of foreign firms, symposia, conferences and technical weeks, press conferences, meetings of Romanian specialists with foreign firms' representatives, specialist firm and branch exhibitions, exhibitions with multi-national participation for the documentation of the Romanian importers, fashion shows, technical demonstrations in plants and factories, Direct-Mail drives, road and street billposting, releases of films, various tastings, publicity by means of press, radio, TV and cinema, cocktails and publicity receptions, translations, multiplications and various types of printed materials.

publicom

BUCHAREST—ROMANIA; 22, Nicolae Bălcescu Blvd., sector 1. Telex 11374 CAMROM. Cables: PUBLICOM—Bucharest. Telephone: 14.75.35 P.O.B.: 875.

KEMI'75

GÖTEBORG-SWEDEN

25-29 NOVEMBER 1975

ROMANIA IS PRESENT AT THE INTERNATIONAL CHEMICALS FAIR KEMI'75 BY ITS

Specialized Foreign Trade Companies:

CHIMIMPORTEXPORT – Exporter of basic chemical products, medicines, pharmaceuticals, reagents, synthetic resins, dyestuffs, paints, varnishes, inks, cosmetics, detergents, soaps.

DANUBIANA – Exporter of chemical fertilizers, tyres, technical rubber items, plastics mouldings, chemical fibres and yarns.

PETROLEXPORT – Exporter of petroleum products.

We should feel greatly honoured to welcome you or your representatives at our Stand Nr. 425 in Pavilion E where we could have detailed talks about future trade relations.

Largi domenii de aplicaţie. Materii prime şi auxiliare organice.

Henkel

Henkel & Cie GmbH · Sparte Organische Produkte · Dehydag-Produkte · D-4000 Düsseldorf 1 · Postfach 1100

Alcooli graşi

monoalcooli:
alcooli graşi puri şi chimici puri C_8-C_{22},
pe bază de uleiuri şi grăsimi naturale, primari neramificaţi nesaturaţi şi pari;
indicele de iod între 45 şi 170
dialcooli:
decandiol - 1.10, 12- hidroxistearilalcool.

Produşi ai alcoolilor graşi

cloruri alchidice;
alcooli graşi etoxilaţi/propionoxilaţi;
sulfaţi ai alcoolilor graşi şi sulfaţi eterici ai alcoolilor graşi;
(săruri de NH_4, Na, Li, Mg, trietanolamină);
esteri ai alcoolilor graşi;
alcooli Guerbet.

Produşi ai acizilor graşi

amine etoxilate;
amide ale acizilor graşi;
alcanolamide şi etoxialcanolamide ale acizilor graşi;
nitrili ai acizilor graşi;
esteri ai acizilor graşi, gliceride parţiale, trigliceride,
esteri epoxidici ai acizilor graşi, trigliceride epoxi;
uleiuri de ricin, hidratate.

Produse speciale

compuşi de amoniu cuaternari şi amfoteri;
alginaţi, metilceluloze şi carboximetilceluloze.

Plastifianţi

adipaţi, monomeri şi polimeri;
esteri ai acizilor graşi;
esteri ai acizilor graşi şi trigliceride epoxidice;
ftalaţi;
sebacaţi, monomeri şi polimeri.

Dizolvanţi

hidronaftaline;
ciclohexanoli;
metilciclohexanoli.

Industria cosmetică

Substanţe de bază, emulgatori, factori de consistenţă şi componente uleioase pentru creme, loţiuni, geluri, substanţe de bază pentru preparate decorative, spumigene, unguenţi, materii pentru luciu perlat, materii de îngroşare şi stabilizatori de spumante pentru şampoane, spumante pentru băi şi duşuri. Produse de bază pentru loţiuni de păr. Preparate spumante pentru paste de dinţi.
Substanţe de gonflare pentru soluţii apoase, emulsii si paste de dinţi.

Industria farmaceutică

Baze, emulgatori, factori de consistenţă şi componenţi uleïci pentru creme, loţiuni, geluri, mase supozitoare, materii de expandare, unsori pentru forme de turnare şi compuşi de întîrziere pentru tablete. Spumanţi pentru preparate de băi terapeutice, preparate de spălat părul şi întreţinere a dinţilor.

Industria chimică

Materii prime pentru producerea de detergenţi, umectanţi şi substanţe de dispersie, emulgatori, aditivi lubrifianţi, sinteze chimice. Intermediari şi materii prime pentru detergenţi şi curăţitori, auxiliari pentru textile, tratarea suprafeţelor metalice, pesticide, auxiliari pentru construcţii, şabloane cu întrebuinţare îndelungată, dizolvanţi pentru procese tehnice.

Industria materialelor plastice

Plastifianţi epoxi şi plastifianţi speciali pentru PVC şi alte materiale plastice. Mijloace de lubrifiere individuală şi combinată pentru materiale termoplastice şi duroplastice. Emulgatori pentru polimerizare, substanţe antibloc şi de lunecare pentru fabricarea de polietilenă.
Reducători şi stabilizatori de viscozitate, materii antistatice pentru ABS, materii de protejare împotriva aburirii.

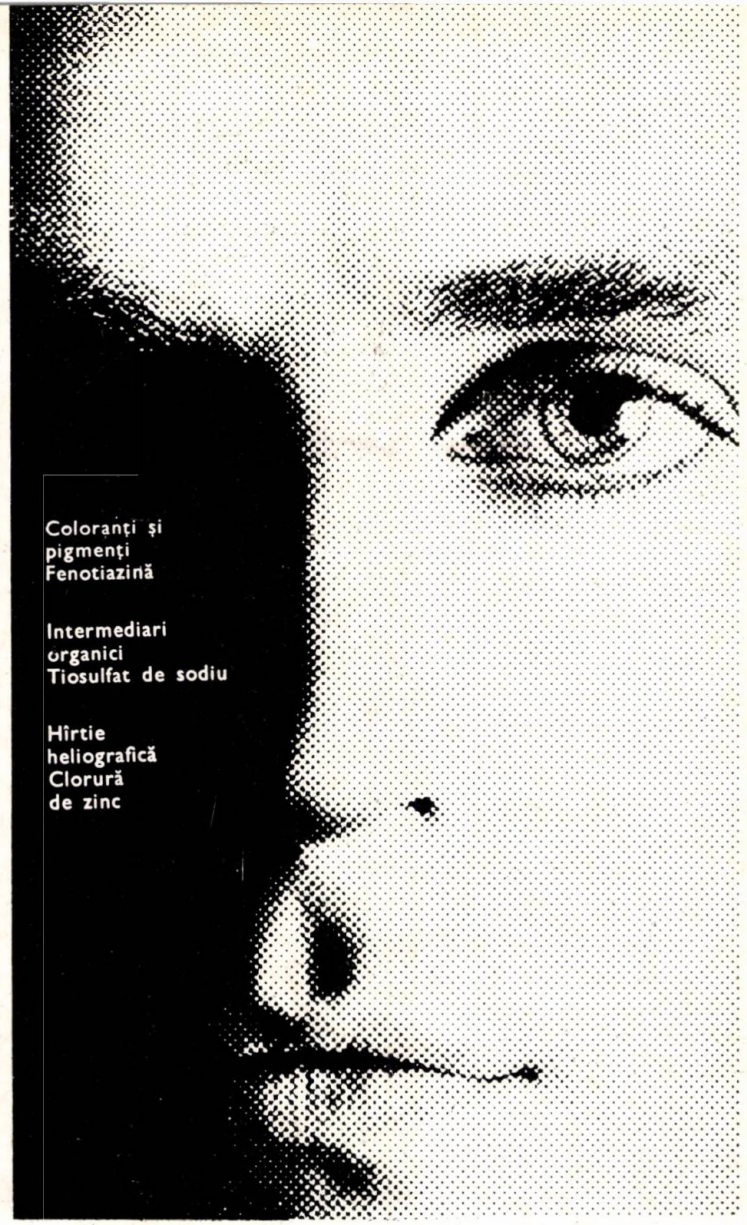
Industria de lacuri şi vopsele

Antisedimentante, substanţe de îngroşare şi de tixotropie, substanţe de prevenire a scurgerii, umectanţi şi substanţe de dispersie, antispumanţi şi conservanţi, produse de aerare pentru sisteme olefine, substanţe de prevenire a dispersiei culorilor, antipeliculogene, substanţe de contopire, separare şi uscare, plastifianţi speciali şi epoxi, emulgatori pentru polimerizare, adezivi pentru lacuri poliuretanice.

Henkel

KPI. KL. R

Henkel & Cie GmbH · Sparte Organische Produkte · Dehydag-Produkte · D-4000 Düsseldorf 1 · Postfach 1100



Coloranți și
pigmenți
Fenotiazină

Intermediari
organici
Tiosulfat de sodiu

Hîrtie
heliografică
Clorură
de zinc

Întreprinderea de coloranți „Colorom"-Codlea

produce

în sprijinul industriei textile și de pielărie, industriei de lacuri, cerneluri și mase plastice, industriei cauciucului, precum și pentru uz veterinar, uz casnic, industria de coloranți și medicamente, foto etc.

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE MEDICAMENTE,
COSMETICE, COLORANȚI ȘI
LACURI
București, Bd. Ion Șulea, 246

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE PRELUCRARE CAUCIUC ȘI MASE PLASTICE

INTREPRINDEREA DE PRELUCRARE MASE PLASTICE

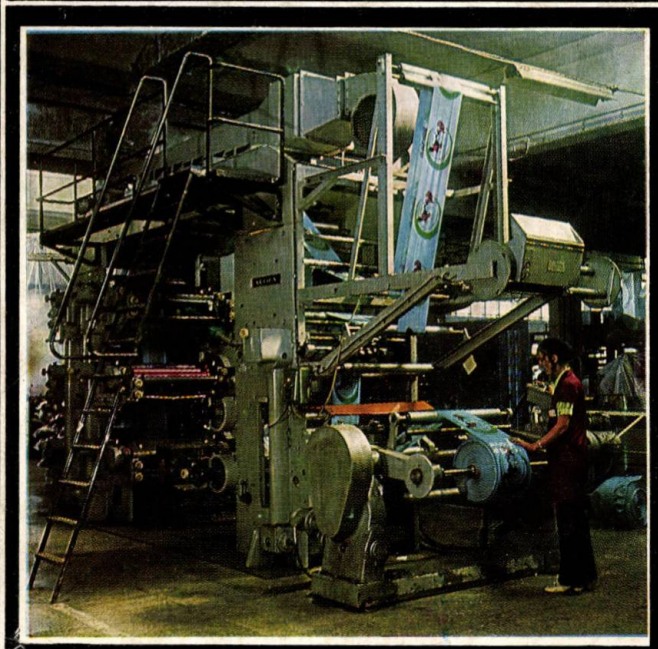
· BUZĂU ·

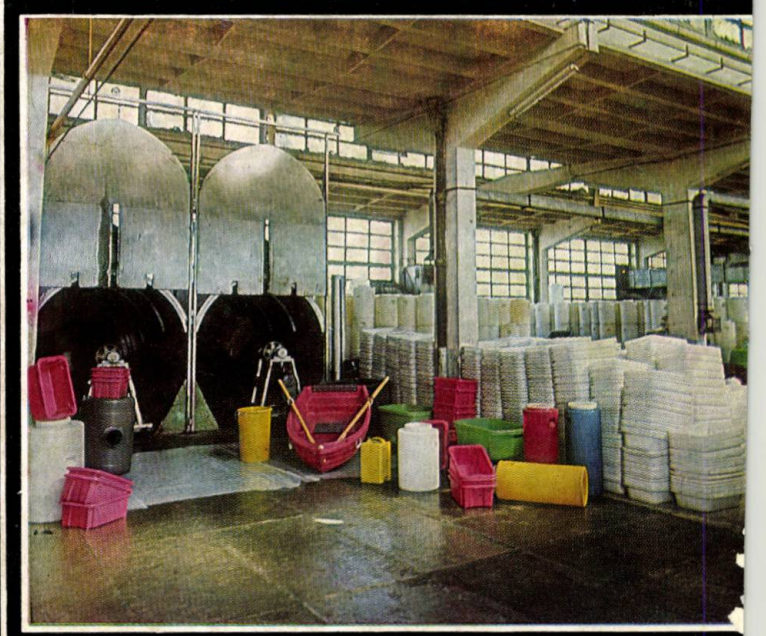
Str. Transilvaniei nr. 132

produce și livrează:

- Cărbune activ vegetal pulbere și granulat cu utilizări în industria alimentară, chimico-farmaceutică, petrolieră etc., pentru decolorări, dezodorizări, purificări, reţineri selective de gaze sau urme de ulei, epurări de ape reziduale.
- Elemenţi filtranţi de aer, ulei și combustibil pentru autovehicule, instalaţii, agregate etc.
- Granule p. v. c. electroizolante, pentru ţevi, fitinguri etc.
- Benzi din polipropilenă — înlocuitori de benzi metalice pentru balotare.
- Ambalaje din polietilenă cu și fără imprimare: pungi, saci, sacoșe, huse etc.
- Ambalaje din polistiren: pahare, caserole, tăviţe etc.
- Produse din polietilenă sinterizată: recipienţi, canistre, butoaie, containere și navete paletizabile, bărci de agrement etc.
- Materiale pentru protecţia căilor respiratorii.

La cererea dumneavoastră, Intreprinderea de prelucrare mase... Buzău poate executa și alte produse noi, cu tehnologiile din pr... fabricaţie.





REFERATIVA

revista de chimie

* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

noiembrie 1975
11
vol 26 * pag. 893-980

* INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETARI CHIMICE * BUCURESTI-ROMANIA *

ROMANIAN MEDICINES

PHARMACEUTICAL SUBSTANCES

Alkaloids from Belladonna, Analgesics, antipyretics, antirheumatics

Anaesthetics, Anti-atherogenic substances, Fermentation antibiotics, Semi-synthesis antibiotics,

Antidiabetic substances, Digitalic glycosides, Bacteriostatic sulphamides, Diuretic sulphamides,

Tranquillizers, Tuberculostatics, Vitamins,

PHARMACEUTICAL SPECIALITIES

Antibiotics, Sulphamides, Tuberculostatics, Fungicides,

Antitricomonal drugs, Antidiabetic drugs, Antehypophysal and thyroidal hormones,

Enzymes, Vitamins, Hypocholesterolemia-inducing drugs, Anorexic drugs, Anti-allergic and calcium therapy, Tonics, trophics, reconstituents, Anti-Parkinson drugs, Tranquillizers, Analgesics, antipyretics, antirheumatics,

Parasympathicolytics-spasmolytics, Local anaesthetics, Anti-tussive drugs, Cardiotonics, Anti-anaemic drugs,

Anticoagulants, Diuretics, Digestive enzymes Intestinal antiseptics, Choleretics,

ORIGINAL ROMANIAN DRUGS

Gerovital H_3 ®, Aslavital ®, ETO ®,

Folcisteina U®, Gastrofibran ®,

Pelox, Microtablets for antibiograms,

Boicil forte, Strevital.

INDUSTRIAL CENTRAL FOR DRUGS
COSMETICS. DYESTUFFS AND LACQUER
246, Ion Şulea Bvd. BUCHAREST–ROMAN

ABONAȚI-VĂ PE ANUL 1976

LA PUBLICAȚIILE

INSTITUTULUI CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE

revista de chimie

*

materiale plastice

Destinate atît specialiștilor din sectorul cercetării cît și celor care lucrează nemijlocit în producție, revistele noastre, singurele publicații de acest gen din țară, vor publica pe mai departe studii și comunicări privind cercetarea științifică românească în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producție și eficiența acesteia, teme de inginerie chimică și de utilaje precum și o gamă bogată și diversă de informații referitoare la evoluția chimiei pe plan mondial.

ABONAMENTE LA:

I.P.A.C. — Redacția, București, str. Bosianu nr. 27 — 29, sector 5, telefon: 41 04 80, cont virament 30 14 5 03 40 B.N.R.S.R., filiala sectorului 1

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 4883

revista de chimie

* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

noiembrie 1975
11
vol 26 * pag. 893-980

N. BĂRBULESCU şi A. NICOLAE
Studii în seria triciclo[7.3.1.0^{2,7}] tridecanilor. II. Derivaţi ai 2-hidroxi-8-R-triciclo[7.3.1.0^{2,7}] tridecan-13-on-oximei 893

A. SPILIADIS, L. VLĂDUŢIU şi M. ZAHARIA
Studiu privind condensarea aldehidei Fischer cu amine aromatice 898

F. M. ALBERT şi C. BORNAZ
Sinteza unor 1-ciclohexil-3,5-bis-ariliden-4-piperidone 902

M. CÎNDEA şi E. CHIFU
Tensiunea superficială şi capacitatea de spumare în testarea biodegradabilităţii detergenţilor anion-activi 905

I. DRIMUŞ şi I. ILIUŢĂ
Oleofilizarea argilelor cu tenside cationice 908

AL. SZABO şi D. POPOVICI
Analiza de fază a catalizatorilor $MoO_3-Fe_2O_3$ prin spectroscopia în I.R. 912

D. STĂNESCU, M. PUŞCAŞIU, A. BINDER, P. BOIAN şi C. VLAICU
Prepararea, structura şi proprietăţile α-FeOOH şi α-Fe_2O_3 915

D. CONSTANTINESCU şi I. ATANASIU
Pile de combustie cu combustibil lichid. II. Electrodul de combustie 920

L. BADEA
Optimizarea debitului de reciclu al unui reactor chimic 925

V. LAIBER, A. GRIGORESCU şi D. SĂNDULESCU
Modelarea matematică a unui reactor de polimerizare a etilenei la presiune ridicată 930

V. RADCENCO
Optimizarea proceselor de lucru ale detentorului cu piston de medie presiune. II 937

ŞT. IVĂŞCANU, I. ANTONESCU şi AL. TOFAN
Contribuţii la studiul coroziunii şi protecţiei anticorosive a conductoarelor electrice aeriene 943

C. LUCA şi GH. SEMENESCU
Senzori electrochimici. II. Mecanismul de funcţionare şi selectivitatea electrozilor cu membrană lichidă 946

S. GOCAN şi E. URSU
Mărirea eficacităţii de separare prin utilizarea unor plăci cu silicagel R de 10 microni 950

G. E. BAIULESCU şi T. CONSTANTINESCU
Unele aspecte privind identificarea prin cromatografie pe strat subţire şi determinarea cantitativă directă *in situ* a unor compuşi β-piridinici naturali detectaţi cu reactivul Dragendorff 952

C. MANOLIU şi P. GH. ZUGRĂVESCU
Dezagregarea sub presiune 959

I. ANGHELACHE
Metode de determinare a principalilor poluanţi din gazele de evacuare ale motoarelor cu ardere internă 962

Cronică 966
Noutăţi pe meridiane 967
Din ţările socialiste 975
Documentare 976
Recenzii 929,936
Brevete 901, 907, 942, 945, 961,

COPERTA: Combinatul de fibre sintetice — Săvineşti: Aspect interior

CONTENTS

N. BĂRBULESCU, A. NICOLAE
Studies in the Series of Tricyclo (7.3.1.0^{2,7}) Tridecanes. II. Derivates of 2-hidroxy-8-R-tricyclo (7.3.1.0^{2,7}) tridecane-13-on-oxime 893

A. SPILIADIS, L. VLĂDUȚIU, M. ZAHARIA
A Study concerning Fischer Aldehyde Condensation with Aromatic Amines 898

F. M. ALBERT, C. BORNAZ
The Synthesis of Some 1-Cyclohexil-3,5-bis-Aryliden-4-Piperidones 902

M. CÎNDEA, E. CHIFU
The Superficial Tension and the Foaming Capacity in Testing the Biodegradability of Anion-Active Detergents 905

I. DRIMUȘ, I. ILIUȚĂ
The Oleophylisation of Clays with Cationic Tensides 908

AL. SZABO, D. POPOVICI
The Phase Analysis of the $MoO_3-Fe_2O_3$ Catalysts by I.R. Spectroscopy 912

D. STĂNESCU, M. PUȘCAȘIU, A. BINDER, P. OIAN, C. VLAICU
Concerning the Preparation, Structure and Properties of α-FeOOH and α-Fe_2O_3 915

D. CONSTANTINESCU, I. ATANASIU
Combustion Piles With Liquid Fuel. II. A Combustion Electrode. 920

L. BADEA
The Optimization of the Recycle Flow of a Chemical Reactor 925

V. LAIBER, A. GRIGORESCU, D. SĂNDULESCU
Mathematical Modelling of a Reactor for Polymerizing Ethylene at High Pressures 930

V. RADCENCO
The Optimization of the Working Processes of Mean Pressure Piston Expansion Engine. II 937

ST. IVĂȘCANU, I. ANTONESCU, AL. TOFAN
Contribution to the Study of Corrosion and the Anticorrosive Protection of Aerial Electric Conductors 943

C. LUCA, GH. SEMENESCU
Electrochemical Sensors. II. Mechanism and Selectivity of Electrodes with Liquid Membranes 946

S. GOCAN, E. URSU
Increasing the Separation Efficiency by Using Plate with 10 μ-R. Silicagel 950

G. E. BAIULESCU, T. CONSTANTINESCU
Some Aspects concerning the Identification by Thin Layer Chromatography and the Direct Determination *in situ* of some Natural β-Pyridinic Compounds Detected with the Dragendorff Reagent 952

C. MANOLIU, P. ZUGRĂVESCU
Disaggregation under Pressure 959

I. ANGHELACHE
Determination Methodes of the Main Polluents in the Exhaust Gases of Internal-Combustion Engines 962

Those interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, București, C.P. 2010

СОДЕРЖАНИЕ

Н. БЭРБУЛЕСКУ, А. НИКОЛАЕ
Изучение рядов трицикло (7.3.1.0^{2,7}) — тридеканов. II Производные 2-гидрокси 8-R-трицикло — (7.3.1.0^{2,7}) -тридекан-13-он-оксима 893

А. СПИЛИАДИС, Л. ВЛЭДУЦУ, М. ЗАХАРИА
Исследование в связи с конденсацией альсегида Фишера с ароматическими аминами. 898

Ф. М. АЛЬБЕРТ, К. БОРНАЗ
Синтез некоторых 1-циклогексил-3, 5-бис-арилиден-4-пиперидон 902

М. КЫНДЯ, Е. КИФУ
Поверхностное натяжение и пенообразующаяс способность в испытании биодеградации аниоино-активных моющих веществ 905

И. ДРИМУШ, И. ИЛИУЦЭ
Олеофинизация глин катионными тенсидами 908

А. САБО, Д. ПОПОВИЧ
Фазный анализ M_0O_3—Fe O_2-катализаторов при помощи ИК-спектроскопии. 912

Д. СТЭНЕСКУ, М. ПУШКАШИУ, А.БИНДЕР, П.БОЯН, С. ВЛАЙКУ
О получении, структуре и свойствах α-FeOOH и α-Fe_2O_3 915

Д. КОНСТАНТИНЕСКУ, И. АТАНАСИУ
Жидкотопливные ячейки сгорания. II. Электроды сгорания. 920

Л. БАДЯ
Оптимизация расхода рециркулята в химических реакторах 925

В. ЛАЙБЕР, А. ГРИГОРЕСКУ, Д. СЭНДУЛЕСКУ
Математическое моделирование реактора для полимеризации этилена при высоком давлении. 930

В. РАДЧЕНКЕО
Оптимизация рабочих процессов в поршневых детентерах среднего давления. II. 937

СТ. ИВЭШКАНУ, И. АНТОНЕСКУ, А. ТОФАН
Вклад к изучеснию коррозии и противокоррезионной защиты воздушых электропроводов 943

К. ЛУКА, Г. СЕМЕНЕСКУ
Электрохимические датчики II. Механизм работы и селективность жидкомембранных электродов 946

С. ГОКАН, Е. УРСУ
Увеличение селективности сепарации применяя 10-ми кронные R-силикагелевые пластинки 950

Г. Е. БАЮЛЕСКУ, Т. КОНСТАНТИНЕСКУ
Некоторые аспекты идентификации путем тонкослойной хроматографии и количественного определения «in situ» некоторых естественных β-пиридиновых соединений выявленных реагенсом Дрогендорффа 952

К. МАНОЛИУ, П. ЗУГРЭВЕСКУ
Одезагрегация под давлением 959

И. АНГЕЛАКЕ
Методы определения главных загрязняющих веществ из отходящих газов двигателей внутреннего горения. 962

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, București, C.P. 2010

INHALT

N. BĂRBULESCU, A. NICOLAE

Untersuchungen in der Reihe der Trizyklo (7.3.1.0^{2,7}) Tridekane. II. Derivate des 2-Hydroxy-8-R-Trizyklo (7.3.1.0^{2,7}) Tridekan-13-On-Oxyms 893

A. SPILIADIS, L. VLĂDUȚIU, M. ZAHARIA

Untersuchungen in bezug auf die Kondensation des Fischer-Aldehyds mit aromatischen Aminen 898

F. M. ALBERT, C. BORNAZ

Synthese einiger 1-Zyklohexyl-3,5-bis-Aryliden-4-Piperidone 902

M. CÎNDEA, E. CHIFU

Oberflächenspannung und Schäumungskapazität bei der Testung der biologischen Abbaufähigkeit der anionaktiven Waschmittel 905

I. DRIMUȘ I. ILIUȚĂ

Oleophylisierung der Tone mit kationischen Tensiden 908

AL. SZABO, D. POPOVICI

Phasenanalyse der Katalysatoren $MoO_3-Fe_2O_3$ durch Infrarotspektroskopie 912

D. STĂNESCU, M. PUȘCAȘIU, A. BINDER, P. BOIAN, C. VLAICU

Über die Bereitung, Struktur und Eigenschaften des α-FeOOH und α-Fe_2O_3 915

D. CONSTANTINESCU, I. ATANASIU

Brennzellen mit flüssigem Brennstoff. II. Brennelektrode 920

L. BADEA

Optimisierung der Rückflussmenge an einem chemmischen Reaktor 925

V. LAIBER, A. GRIGORESCU, D. SĂNDULESCU

Mathematische Modellierung eines Reaktors für Äthylenpolymerisation bei hohem Druck 930

V. RADCENCO

Optimisierung der Arbeitsprozesse eines Mitteldruck-Kolbenentspanners 937

ST. IVĂȘCANU, I. ANTONESCU, AL. TOFAN

Beiträge zur Untersuchung der Korrosion und des Korrosionsschutzes der elektrischen Freileitungen 943

C. LUCA, GH. SEMENESCU

Elektrochemische Sensoren. II. Funktionsmechanismus und Selektivität der Elektroden mit flüssigem Membran 946

S. GOCAN, E. URSU

Steigerung der Trennwirkung durch Verwendung von Platten mit Silikagel R von 10 Mikron 950

G. E. BAIULESCU, T. CONSTANTINESCU

Einige Aspekte in bezug auf den Nachweis durch Dünnschichtchromatographie und unmittelbare Mengenbestimmung *in situ* einiger natürlichen, mit dem Dragendorff-Reagens ermittelten ß-Pyrydin- Verbindungen 952

C. MANOLIU, P. ZUGRĂVESCU

Zersetzung unter Druck 959

I. ANGHELACHE

Nachweismethoden der wichtigsten Luftverschmutzungsstoffen in den Auspuffgasen der Ottomotoren 962

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, București, C.P. 2010

SOMMAIRE

N. BĂRBULESCU, A. NICOLAE

Etudes dans la série des tricyclo(7.3.1.0.^{2,7}) tridécanes. II. Dérivés de la 2-hydroxy-8-R-tricyclo(7.3.1.0^{2,7}) tridécane-13-on-oxime 893

A. SPILIADIS, L. VLĂDUȚIU, M. ZAHARIA

Etude concernant la condensation de l'aldéhyde Fischer avec des amines aromatiques 898

F. M. ALBERT, C. BORNAZ

La synthese de certaines 1-cyclohéxyl-3,5-bis-arylidène-4-pipéridones 902

M. CÎNDEA, E. CHIFU

La tension superficielle et la capacité d'écumage dans l'essai de la biodegradabilité des détergents anion-actifs 905

I. DRIMUȘ, I. ILIUȚĂ

L'oléophilisation des argiles aux tensides cationiques 908

AL. SZABO, D. POPOVICI

L'analyse de phase des catalyseurs $MoO_3-Fe_2O_3$ par spectroscopie en IR 912

D. STĂNESCU, M. PUȘCAȘIU, A. BINDER, P. BOIAN, C. VLAICU

Au sujet de la préparation, de la structure et des propriétés de l'α-FeOOH et de l'α-Fe_2O_3 915

D. CONSTANTINESCU, I. ATANASIU

Piles de combustion à combustible liquide. II. Electrode de combustion. 920

L. BADEA

L'optimisation du débit de recycle d'un réacteur chimique 925

V. LAIBER, A. GRIGORESCU, D. SĂNDULESCU

Le modelage mathématique d'un réacteur de polymérisation de l'éthylène à pression élevée 930

V. RADCENCO

L'optimisation des processus de travail du détenteur à piston de pression moyenne. II 937

ST. IVĂȘCANU, I. ANTONESCU, AL. TOFAN

Contributions à l'étude de la corrosion et de la protection anticorrosive des conducteurs électriques aériens 943

C. LUCA, GH. SEMENESCU

Senseurs électrochimiques. II. Le mécanisme de fonctionnement et la sélectivité des électrodes à membrane liquide 946

S. GOCAN, E. URSU

L'accroissement des l'efficacité de séparation par l'utilisation de certaines plaques à silicagel R de 10 microns 950

G. E. BAIULESCU, T. CONSTANTINESCU

Certains aspects concernant l'identification par chromatographie en couche mince et la détermination quantitative directe *in situ* de certains composés β-pyridiniques naturels détectés avec le réactifs Drogendorff 952

C. MANOLIU, P. ZUGRĂVESCU

La désagrégation sous pression 959

I. ANGHELACHE

Méthodes de détermination des principaux polluants dans les gaz d'évacuation des moteurs à combustion interne 962

Les personnes désirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitée à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, București, C.P. 2010

NOUTĂȚI DIN CHIMIE

O PREMIERĂ MONDIALĂ «ELECTRONOGRAFIA»

Un colectiv de specialiști, condus de dr. Ioan Florin Dumitrescu din cadrul Centrului de protecția și igiena muncii al Ministerului Industriei Chimice, a realizat o metodă originală de explorare a organismelor vii — electronografia.

Este vorba despre obținerea unor efecte de electroluminiscență, obținută cu ajutorul unei aparaturi originale, care, atît ca metodologie cît și ca domenii de aplicare constitue o premieră mondială.

Această metodă a permis evidențierea, pentru prima oară a cîmpurilor electromagnetice ale corpului uman, precum și a modificărilor acestora, ce se produc în condiții de boală. Mare interes prezintă electronografia mai ales în diagnosticul unor afecțiuni interne și, îndeosebi, în evidențierea primelor modificări care apar în boala canceroasă. În domeniul medicinei profesionale, metoda poate permite urmărirea stării de sănătate și depistarea precoce a diferitelor afecțiuni.

Colectivul amintit, în colaborare cu un colectiv de la Institutul de virusologie «Ștefan Nicolau», condus de prof. dr. N. Cajal și dr. Radu Portocală, au realizat primele microelectronografii, care, permit studiul comportamentului electric al celulelor.

Este interesant că această metodă poate fi utilizată nu numai în biologie, ci chiar și în industrie, în cea chimică în special, la studierea purității unor materiale dielectrice cum ar fi, de exemplu, polimerii.

În cadrul unor conferințe ținute recent la Montreal și New York la care a participat o delegație a Centrului de protecția și igiena muncii «Electronografia» s-a bucurat de înalte aprecieri. Aparatura românească, realizată în atelierele de prototipuri ale centrului, a fost solicitată de firme străine specializate în acest domeniu.

De remarcat că Centrul de igiena și protecția muncii al M.I.Ch. a pus la punct și alte metode și aparate originale de explorare a organismului uman, ca: metode de reactometrie neurovegetativă și aparate electrice de explorări de suprafață, utilizate în testarea sănătății lucrătorilor de pe platformele industriei noastre chimice.

UN NOU SUCCES AL COOPERĂRII ROMÂNO-INDIENE ÎN PRELUCRAREA ȚIȚEIULUI

Cooperarea româno-indiană în domeniul prelucrării țițeiului a devenit tradițională. Cu sprijinul specialiștilor români s-au construit în India rafinării de petrol la Gauhati și Barauni. În prezent un alt nume se leagă de acest domeniu — Haldia.

Printr-un contact de cooperare perfectat de Ministerul Industriei Chimice și Industrialexport, specialiștii din cadrul Institutului de cercetări și proiectări tehnologice pentru rafinării și instalații petrochimice, Centralei industriale de rafinării și petrochimie din Ploiești, Ministerului Industriei Chimice prin Direcția cooperare economică internațională și comerț exterior, participă la construirea unei unități de prelucrare a țițeiului în localitatea indiană Haldia.

Prima dintre instalații și anume instalația de reducere a viscozității din cadrul blocului de ulei Haldia, care a început să funcționeze la toți parametrii chiar a doua zi de la darea în producție în luna octombrie a.c., produce din plin, potrivit specificațiilor din contract.

Acest succes urmează să fie întregit prin punerea în funcțiune, de către specialiștii români, în prima parte a anului viitor, la Haldia, a noi instalații cum sînt cele de distilare în vid, bitum, dezasfaltare cu propan, solventare cu furfurol și deparafinare.

PROGRAM DE PERFECȚIONARE ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ PENTRU SPECIALIȘTI DIN DIFERITE ȚĂRI

Centrul de perfecționare a lucrătorilor din industria chimică împreună cu Oficiul Centrului Comun ONUDI — România a organizat recent un program de perfecționare în țara noastră pentru specialiști din diferite țări. Astfel, o grupă de specialiști din Birmania a împărtășit din experiența românească în domeniul rășinilor sintetice. Au fost studiate probleme privind fabricarea și utilizarea lor atît teoretic, cît și practic, prin vizite în laboratoare de cercetare și unități productive.

O altă grupă de specialiști din Argentina, Guineea, India, Jamaica, Malayezia, Uruguai și R. P. Ungară a studiat probleme legate de prelucrarea materialelor plastice. Faptul că programele respective s-au organizat în țara noastră indică afirmarea pe plan internațional a dezvoltării acestor domenii în România, cu atît mai mult cu cît astfel de programe se desfășoară și în alte țări, ca: Austria, Olanda, R.F. Germania.

În cadrul unui program mai amplu care a durat de la 1 septembrie la 7 noiembrie a.c., un grup de ingineri chimiști din Birmania, Filipine, India, Malaezia, Portugalia, Pakistan și Sudan a continuat activitatea de specializare în probleme de petrochimie și îngrășăminte chimice. Perfecționarea cunoștințelor s-a făcut atît în cadrul Centrului, cît și la marile combinate chimice de la Turnu-Măgurele, Brazi și Borzești. Aprecierile făcute de participanți la încheierea programului au fost dintre cele mai bune.

Organizarea de programe de perfecționare a specialiștilor din țările în curs de dezvoltare în domeniul chimiei la noi în țară va continua și în anii viitori.

CURSURI DE PERFECȚIONARE A SPECIALIȘTILOR DIN INDUSTRIA CHIMICĂ

Una din principalele activități pe anul 1975 a Centrului de perfecționare a lucrătorilor din industria chimică a fost organizarea și desfășurarea unui program de perfecționare în domeniul ingineriei chimice, care se adresează specialiștilor cu studii superioare din unitățile de profil. La realizarea acestui program colaborează institutele politehnice din București, Iași și Timișoara.

Pînă în prezent circa 1000 de specialiști au participat la activitățile înscrise în program atît la Centru, cît și în uzinele specializate, un accent deosebit fiind pus și pe studiul individual îndrumat îndeaproape de către experții Centrului de perfecționare și de alți specialiști.

În prezent se desfășoară analiza lucrărilor individuale efectuate în întreprinderi de către cei care au urmat programul respectiv de perfecționare și pe care aceștia urmează să le susțină în vederea absolvirii.

Centrul de perfecționare a lucrătorilor din industria chimică studiază de asemenea posibilitățile de îmbunătățire a pregătirii și specializării lucrătorilor cu studii superioare din industria de medicamente. În acest scop, în colaborare cu Centrala industrială de medicamente, cosmetice, coloranți și lacuri și cu sprijinul Institutului de cercetări chimico-farmaceutice, al Institutului pentru controlul de stat al medicamentului, al Institutului medico-farmaceutic București etc. vor fi specializați în 1976 aproape 500 ingineri chimiști și chimiști, farmaciști, biologi etc., care lucrează în industria de medicamente.

* * *

NICOLAE BĂRBULESCU
ANCA NICOLAE

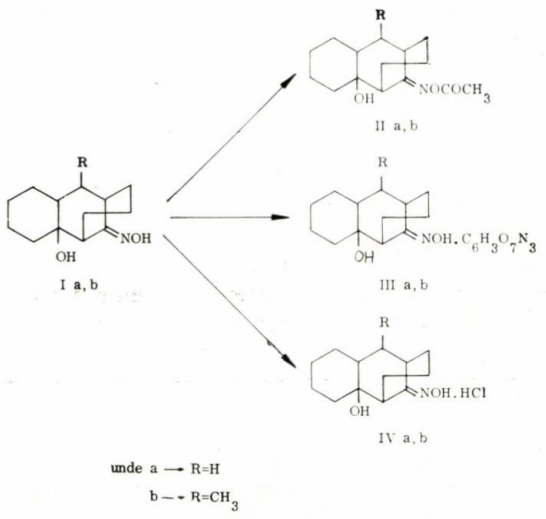
Studii în seria triciclo [7.3.1.$0^{2,7}$] tridecanilor.

II. Derivați ai 2-hidroxi-8-R-triciclo [7.3.1.$0^{2,7}$] tridecan-13-on-oximei

D.C. 547.288.4

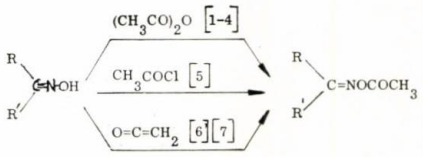
The paper deals with acetylate derivatives, picrates and oxime chlorhydrates belonging to series 2-hydroxy-8-R tricyclo/7.3.1.$0^{2,7}$/tridecan-13 one, where R = H or CH_3. These products have been analysed by physical and chemical methods. Hydrolysis reaction was carried out for acetylate derivatives. Following this reaction on initial isomer was liberated proving that acetylation reaction took place with no change of configuration. Thus, the study of these derivatives permits a better characterization of the respective oxime isomers.

În această lucrare sînt descrișii derivații acetilați, clorhidrații și picrații oximelor din seria 2-hidroxi-8-R-triciclo[7.3.1.$0^{2,7}$] tridecan-13-onei unde R = H, sau CH_3 conform schemei 1.



Schema 1

În general, reacția de acetilare se efectuează cu anhidridă acetică, clorură de acetil sau cetenă conform următoarelor reacții [1—7].



Oximele se acetilează cel mai bine cu anhidridă acetică [1—4].

Întrebuințarea clorurii de acetil drept agent de acetilare favorizează modificări de configurație [4,5].

În acest caz reacția de acetilare s-a realizat cu anhidridă acetică cu scopul evitării modificărilor de configurație ale oximelor.

Produșii obținuți în urma acestei reacții sînt trecuți în tabelul 1.

Derivații acetilați, astfel obținuți, supuși reacției de hidroliză pun în libertate izomerul inițial al oximei. Aceasta dovedește că reacția de acetilare a avut loc fără modificare de configurație.

Produșii obținuți IIa și IIb au fost studiați cu ajutorul spectroscopiei în infraroșu și a spectroscopiei de rezonanță magnetică nucleară.

Tabelul 1

Oxima I			Derivat acetilat II		Picrat III		Clorhidrat IV	
Formula brută	Izomer	t.t. °C	G.M.	t.t. °C	G.M.	t.t. °C	G.M.	t.t. °C
	Ia α	138—139	265	145,5—146,5	452	151—152	259,5	143—144
$C_{13}H_{21}O_2N$	Ia β	164—165	265	84—85	452	144,5—145,5	259,5	135,5—136,5
$C_{24}H_{23}O_2N$	Ib α	92—95	279	112,5—113,5	466	136—137	273,5	152—153
	Ib β	159—160	279	152—152,5	466	135,5—136,5	273,5	147—148

Tabelul 2

Vibrații în I.R.	Derivat acetilat IIa		Derivat acetilat IIb	
	145,5—146,5°C cm^{-1}	84—85°C cm^{-1}	112,5—113,5°C cm^{-1}	151—152°C cm^{-1}
ν C=O	1 755	1 760	1 755	1 765
ν C—O	1 230	1 215—1 230	1 210—1 230	1 210
ν N—O sim	858—865	858—865	858—865	858—865
ν N—O asim	1 015	1 010	1 015	1 015

În spectrele I.R. sînt puse în evidență benzile caracteristice grupării acetil și anume banda de intensitate mare în domeniul 1 750—1 770 cm^{-1}, caracteristică vibrației de valență ν C = O și banda din domeniul 1 210—1 230 cm^{-1} atribuită vibrației de valență a legăturii C—O.

Datele din literatură indică pentru vibrația carbonilului din gruparea acetil domeniul 1 740—1 780 cm^{-1} [1, 8]. De exemplu, O-acetil-acetoxima prezintă banda de absorbție pentru vibrația de valență ν C = O la valoarea 1 773 cm^{-1}; O-acetilmetiletiloxima pentru ν C = O are banda la 1 765 cm^{-1} [8].

În cazul în care derivatul acetilat provine de la o oximă aromatică, banda este deplasată spre valori mai mari. De exemplu, O-acetil-benzofenonoxima pentru vibrația de valență ν C = O are banda 1 782 cm^{-1} [1].

În spectrul I.R. al derivaților acetilați din seria 2-hidroxi-8-R-triciclo[7.3.1.$0^{2,7}$],tridecan-13-on-oximelor IIa și IIb comparativ cu spectrele I.R. ale oximelor respective [9], se constată apariția unor noi benzi de absorbție atribuite vibrațiilor grupării acetil [1,8,10,11]. Unele dintre aceste vibrații sînt trecute în tabelul 2.

Radicalului metil din gruparea acetil îi sînt caracteristice o serie de vibrații, dar dintre acestea apare evidentă vibrația de deformare simetrică din domeniul 1 370—1 380 cm^{-1}. Vibrațiile de valență simetrice și asimetrice a metilului sînt suprapuse peste vibrațiile corespunzătoare grupărilor metilen din restul moleculei derivatului acetilat din domeniul 2 870 cm^{-1}, respectiv 2 960 cm^{-1}. Același lucru se poate spune și despre vibrațiile δ CH_3 asimetrice din domeniul 1 450 cm^{-1}.

Derivații acetilați au fost cercetați și în spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară.

În mod asemănător oximelor I a,b [9] spectrele R.M.N. ale derivaților acetilați s-au efectuat în dimetilsulfoxid deuterat DMSO-d_6.

În spectrele derivaților acetilați comparativ cu cele ale oximelor respective se constată absența semnalului caracteristic protonului grupării hidroxiimino din domeniul δ = 9,70—9,82 p.p.m. Această constatare confirmă faptul că reacția de acetilare a avut loc la oxidrilul grupării hidroxiimino și nu la hidroxilul din poziția 2.

De asemenea, lipsa semnalului indică absența oximei respective chiar și în cantități foarte mici deci reacția de acetilare a avut loc complet.

Faptul că reacția de acetilare a avut loc la oxidrilul grupării hidroxiimino este dovedită și de prezența semnalului din domeniul δ = 4,04—3,94 p.p.m. atribuit protonului grupării hidroxil din poziția 2.

Această atribuire a protonului grupării hidroxil este confirmată prin efectuarea spectrelor derivaților acetilați în DMSO-d_6 în prezență de acid trifluoracetic

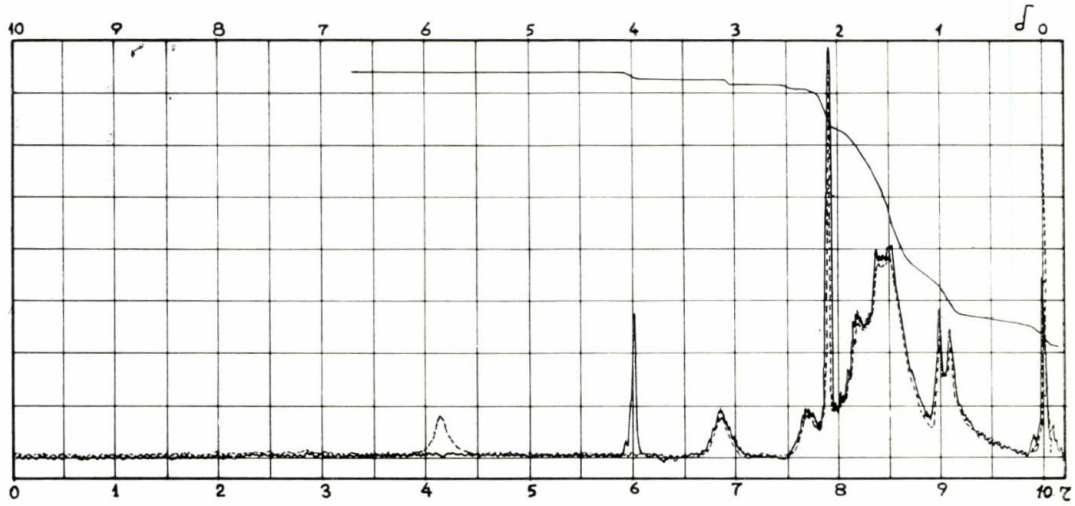


Fig. 1. Spectrul R.M.N. al derivatului acetilat IIbα:
—— spectrul în DMSO-d_6; . . . spectrul în DMSO-d_6 + T.F.A.-d_1.

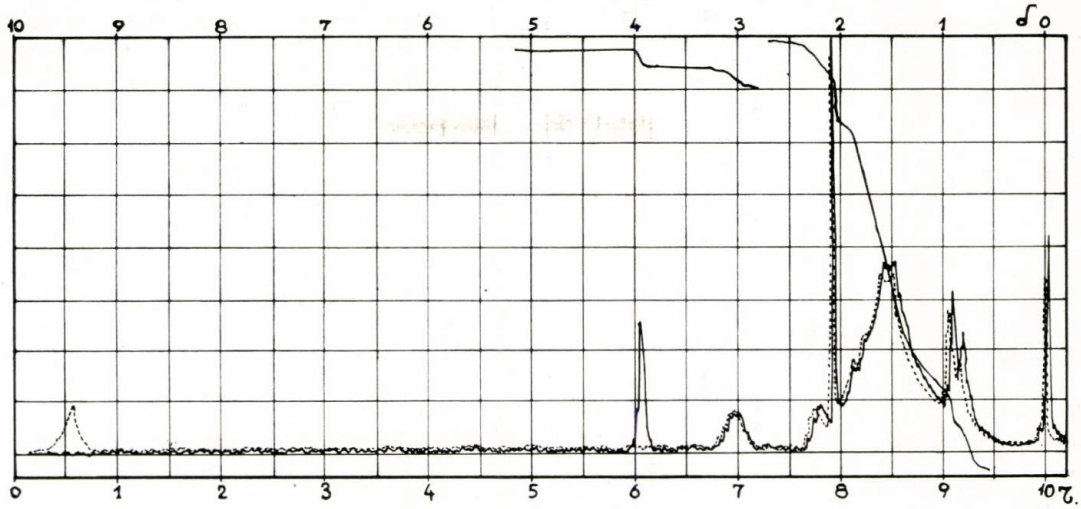


Fig. 2. Spectrul R.M.N. al derivatului acetilat II b β:
—— spectrul în DMSO-d_6; . . . . spectrul în DMSO-d_6 + T.F.A.-d_1.

deuterat (T.F.A.-d_1). Astfel în DMSO-d_6 + T.F.A.-d_1 semnalul protonului grupării hidroxil este deplasat spre cîmp mai scăzut și anume în domeniul δ = 5,8—9,4 p.p.m. ceea ce se poate observa în figura 1 și figura 2.

De exemplu, în cazul derivatului acetilat al 2-hidroxi-8-metil-triciclo [7.3.1.$0^{2,7}$] tridecan-13-on-oximei II b α (izomerul cu temperatura de topire 112,5—113,5°C) protonul grupării hidroxil este deplasat de la δ = 3,99 p.p.m. la δ = 5,83 p.p.m. (fig. 1). În cazul derivatului acetilat II b β (izomerul cu temperatura de topire 152—153°C), semnalul protonului grupării hidroxil este deplasat de la valoarea δ = 3,94 p.p.m. în DMSO-d_6, la δ = 9,42 p.p.m. în DMSO-d_6 + T.F.A.-d_1 (fig. 2).

De asemenea, atribuirea semnalului protonului grupării hidroxil, este confirmată și prin deuterare. Astfel, după deuterare, semnalul protonului grupării hidroxil lipsește din spectrul R.M.N., ceea ce se poate observa în figura 3.

În figurile 1—3 se poate constata un semnal în domeniul δ = 2,04—2,08 p.p.m. sub formă de singlet de intensitate mare. Acest semnal, caracteristic derivaților acetilați, este atribuit protonilor din metilul grupării acetil, iar valoarea sa coincide cu datele din literatură [12].

Celelalte semnale caracteristice protonilor din molecula derivatului acetilat II a,b sînt în concordanță cu valorile semnalelor corespunzătoare din molecula oximei respective I a,b [9].

Alți derivați sintetizați au fost picrații corespunzători oximelor studiate (III a,b), a căror constante caracteristice sînt trecute în tabelul 1.

De asemenea, s-au sintetizat și clorhidrații oximelor IV a,b.

Datorită faptului că oximele prezintă caracter bazic, ele au tendința de a forma cu acizi, săruri. Aceste săruri sînt importante pentru caracterizarea și pentru separarea oximelor din amestecul de reacție.

Pentru obținerea unor săruri cristaline se folosește în special acidul clorhidric, care cu oximele în solvenți anhidri ca eter, eter de petrol, ciclohexan etc. formează clorhidrați [13].

Clorhidrații hidrolizează ușor regenerînd oxima respectivă.

În cazul 2-hidroxi-8-R-triciclo [7.3.1.$0^{2,7}$] tridecan-13-on-oximei s-au sintetizat clorhidrații IV a,b care sînt trecuți în tabelul 1.

Studiul spectrelor în I.R. ale clorhidraților comparativ cu ale oximelor respective, pune în evidență existența unei noi benzi în domeniul 2 680—2 690 cm^{-1}. Această bandă este atribuită conform datelor din literatură vibrației νN^+—H [14—17]. Valorile caracteristice vibrației de valență νN^+—H ale clorhidraților IV a,b sînt trecute în tabelul 3.

Tabelul 3

Formula	Oxima I a,b			Clorhidrat IV a, b		
	Izomer	t.t. °C	νC=N cm^{-1}	t.t. °C	νC=N^+ cm^{-3}	N^+—H cm^{-1}
$C_{13}H_{21}O_2N$	Ia α	138—139	1675	143—144	1740	2685
	Ia β	164—165	1670	135,5—136,5	1745	2685
$C_{24}H_{23}O_2N$	Ib α	92—95	1650	152—153	1730	2690
	Ib β	159—160	1650	147—148	1728	2692

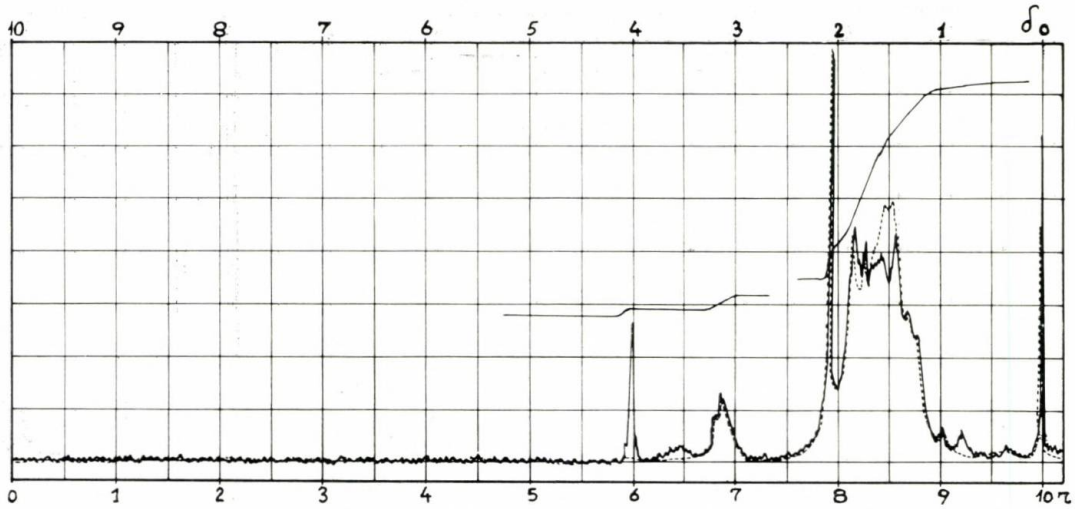


Fig. 3. Spectrul R.M.N. al derivatului acetilat IIaα:
— spectrul în DMSO-d_6; .... spectrul în DMSO-d_6 + D_2O.

De asemenea, din spectrele I.R. cît și din tabelul 3 se constată că vibrația ν C = N caracteristică oximelor I a,b din domeniul 1 650—1 675 cm^{-1} este deplasată în cazul clorhidraților spre frecvențe mai înalte 1 728—1 740 cm^{-1}. Aceste deplasări ale benzilor sînt atribuite vibrației ν C = N^+ [16,17].

Datele experimentale

Spectrele în IR au fost înregistrate cu un aparat U.R.–20 și s-au efectuat atît în pastilă de bromură de potasiu, cît și în soluție de tetraclorură de carbon.

Spectrele R.M.N. au fost înregistrate cu un aparat Perkin-Elmer R 12 la 60 MHz; referință tetrametilsilan.

Reacția de acetilare

În cazul ambelor oxime, reacția de acetilare s-a efectuat în felul următor:

0,0042 moli oximă I se tratează cu 1,18 cm^3 (0,0126 moli) anhidridă acetică. Amestecul de reacție se lasă să stea timp de o oră la temperatura camerei după care se filtrează și se spală de mai multe ori cu apă.

II. a. *Derivatul acetilat al 2-hidroxi-triciclo [7.3.1.$0^{2,7}$] tridecan -13-on-oximei Ia*

Se lucrează conform metodei prezentate. În cazul oximei Ia α, izomerul cu temperatura de topire 138—139°C, reacția de acetilare este energică, obținîndu-se un produs brut cu temperatura de topire 145—146°C. Randamentul reacției este 98%. Derivatul acetilat recristalizat din alcool metilic—apa în raportul 1 : 3 are temperatura de topire 145,5—146,5°C.

În spectrul R.M.N. efectuat în DMSO-d_6 apar următoarele semnale: protonul grupării hidroxil δ = 4,04 p.p.m., protonii din capetele de punte δ = 3,29 p.p.m. și δ = 2,25 p.p.m., protonii metilici din gruparea acetil δ = 2,08 p.p.m., protonii metilenici au un multiplet centrat la δ = 1,62 p.p.m.

$C_{15}H_{23}O_3N$	N% găsit	5,60
	calculat	5,28

În cazul oximei I aβ, izomerul cu temperatura de topire superioară 164—165°C, reacția de acetilare decurge mai lent. Din această cauză amestecul de reacție se refluxează timp de o oră, după care produsul s-a răcit, s-a filtrat și s-a spălat cu apă. Se obține un produs cu temperatură de topire 74—76°C. Randament 95%. Produsul recristalizat din eter de petrol—eter etilic (raport 3: 1) are t.t. = 86—87°C.

Derivatul acetilat prezintă următoarele semnale în spectrul R.M.N. efectuat în DMSO-d_6 : protonul grupării hidroxil are semnalul δ = 4,03 p.p.m., protonii din capetele de punte δ = 3,07 p.p.m. și δ = 2,07 p.p.m., protonii metilici din gruparea acetil δ = 2,07 p.p.m., protonii metilenici au un multiplet centrat la δ = 1,61 p.p.m.

$C_{15}H_{23}O_3N$	N% găsit	= 5,46
	calculat	= 5,28

II.b. *Derivatul acetilat al 2-hidroxi-8-metil-triciclo [7.3.1.$0^{2,7}$]tridecan-13-on-oximei Ib*

Conform metodei prezentate, oxima I b α, izomerul cu temperatura de topire 92—95°C, formează în urma reacției de acetilare un produs brut cu t.t. 110,5—112°C. Randament de reacție 75%. În urma recristalizării din alcool metilic—apă raport 1 : 1 se obțin cristale cu t.t. 112,5—113,5°C.

Derivatul acetilat prezintă în spectrul R.M.N. următoarele semnale: protonul caracteristic grupării hidroxil δ = 3,99 p.p.m., protonii din capetele de punte δ = 3,06 p.p.m. și δ = 2,27 p.p.m., protonii metilici din gruparea acetil δ = 2,08 p.p.m., protonii metilenici au un multiplet centrat la δ = 1,58 p.p.m., protonii caracteristici grupării metil din poziția 8 la δ = 0,94 p.p.m.

$C_{16}H_{25}O_3N$	N% găsit	= 5,24
	calculat	= 5,02

Reacția de acetilare a oximei Ibβ, izomerul cu temperatura de topire 159—160°C, decurge rapid, obținîndu-se cu un randament de 98% cristale cu t.t. = 151—152°C. Derivatul acetilat recristalizat din

alcool metilic — apă raport 1 : 1 are t.t. = 152—152,5°C și prezintă următoarele semnale în spectrul R.M.N. efectuat în DMSO-d_6: protonul caracteristic grupării hidroxil δ = 3,9 p.p.m., protonii din capetele de punte δ = 3,0 p.p.m. și δ = 2,2 p.p.m., protonii metilici din gruparea acetil δ = 2,05 p.p.m., protonii metilenici din restul moleculei au un multiplet centrat la δ = 1,54 p.p.m., protonii caracteristici grupării metil δ = 0,89 p.p.m.

$C_{16}H_{25}O_3N$ N% găsit = 5,30
calculat = 5,02

IIIa,b. *Picrații 2-hidroxi-8-R-triciclo [7.3.1.0^{2,7}] tridecan-13-on-oximei I a,b*

0,005 moli oxima I a,b, dizolvați în 5 cm^3 alcool metilic se amestecă la cald cu o soluție formată din 0,006 moli acid picric dizolvat în 10 cm^3 alcool metilic. Amestecul de reacție se încălzește timp de 10 min. pe baie de apă după care se răcește cu gheață și se filtrează.

Izomerul cu t.t. 138—139°C al oximei Ia formează cu un randament de 99% picratul brut cu t.t. = 144—146°C. Picratul recristalizat din alcool metilic 90% are t.t. 151—152°C.

$C_{19}H_{24}O_9N_4$ N% găsit = 12,59
calculat = 12,38

Oxima Ia, izomerul cu temperatura de topire 164—165°C, formează picratul corespunzător cu un randament de 95%. În urma recristalizării din alcool metilic 60% se obțin cristale cu t.t. = 144,5—145,5°C.

$C_{19}H_{24}O_9N_4$ N% găsit = 12,62
calculat = 12,38

În cazul 2-hidroxi-8-metil-triciclo [7.3.1.0^{2,7}] tridecan-13-on-oximei Ib, izomerul cu temperatura de topire 92—95°C, se obține conform metodei descrise picratul corespunzător cu t.t. 128—129°C (Randament 99%). În urma recristalizării din alcool metilic 60% se obțin cristale cu t.t. 136—137°C.

$C_{20}H_{26}O_9N_4$ N% găsit = 12,39
calculat = 12,02

Izomerul cu temperatura de topire 159—160°C al oximei I b formează picratul brut cu t.t. 113—114°C. (Randament 99%). Prin recristalizare din alcool metilic 60% se obțin cristale cu t.t. 135,5—136,5°C.

$C_{20}H_{26}O_9N_4$ N% găsit = 12,35
calculat = 12,02

IVa,b. *Clorhidrații 2-hidroxi-8-R-triciclo[7.3.1.0^{2,7}]-tridecan-13-on-oximei*

Izomerii oximei Ia se dizolvă în eter etilic anhidru și se trece un curent de acid clorhidric uscat. Clorhidrații astfel obținuți sînt recristalizați din acetonă — eter de petrol în raportul 1 : 1.

Izomerul oximei I a cu t.t. 138—139°C formează clorhidratul cu t.t. 141—142°C care prin recristalizare din acetonă — eter de petrol dau cristale cu t.t. 143—144°C.

$C_{13}H_{22}O_2NCl$ N% găsit = 5,75
calculat = 5,39

Oxima Ia, izomerul cu temperatura de topire 164—165°C, duce la clorhidratul brut cu t.t. 129—130°C care recristalizat are t.t. 135,5—136,5°C.

$C_{13}H_{22}O_2NCl$ N% găsit = 5,41
calculat = 5,39

Clorhidrații 2-hidroxi-8-metil-triciclo [7.3.1.0^{2,7}] tridecan-13-on-oximei Ib se obțin prin dizolvarea izomerilor în benzen anhidru și prin trecerea unui curent de acid clorhidric uscat. Clorhidrații astfel obținuți sînt recristalizați din benzen anhidru.

În urma recristalizării clorhidratului oximei Ib, izomerul cu t.t. 92—95°C, se obțin cristale cu t.t. 152—153°C.

$C_{14}H_{24}O_2NCl$ N% găsit = 5,05
calculat = 5,12

La recristalizarea clorhidratului oximei Ib, izomerul cu t.t. 159—160°C, se obțin cristale cu t.t. 147—148°C.

$C_{14}H_{24}O_2NCl$ N% găsit = 5,22
calculat = 5,12

Concluzii

Cercetările efectuate asupra unor derivați ai oximelor din clasa triciclo[7.3.1.0^{2,7}]tridecan-13-onei au condus la următoarele rezultate:

— Reacția de acetilare efectuată cu anhidridă acetică are loc fără modificarea configurației compusului. Aceasta este dovedită prin hidroliză în mediul bazic a derivatului acetilat în urma căreia se pune în libertate izomerul inițial al oximei.

— Analiza spectrelor I.R. și R.M.N. ale compușilor II—IV confirmă structura și puritatea lor.

— Studiul derivaților acetilați, al clorhidraților și al picraților permit o mai bună caracterizare a izomerilor oximelor respective.

Bibliografie

1. Exner, O., Horak, M., Coll. Czech. Chem. Comm. **24**, 1959, p. 299.
2. Hauser, C. R., Jordan, E., J. Amer. Chem. Soc. **57**, 1935, p. 2454.
3. *a.* Hantzsch, A., Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 1890, p. 2776.
   b. Hantzsch, A., Ber. dtsch. chem. Ges., **24**, 1891, p. 54, 60.
   c. Werner, A., Detscheff, T., Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 1905, p. 69.
   d. Green, A. L., Saville, B., J. Chem. Soc. 1956, p. 3890.
   e. Anderson, A. G., Fritz, C. G., Scotoni, R., J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1957, p. 6511.
   f. Ocskay, G., Vargha, L., Tetrahedron **2**, 1958, p. 148.
   g. Ferris, A. F., Johnson, G. S., Gould, F. E., J. Org. Chem. **25**, 1960, p. 497.
4. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie Band X/4. Teil 4. Georg Thieme Verlag Stuttgart 1968, p. 185.
5. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie Band X/4. Teil 4. Georg Thieme Verlag Stuttgart. 1968, p. 180.
6. Brady, O. L., Hugh, G. P Mc., J. Chem. Soc. **127**, 1925, p. 2421.
7. Zinner, G., Chem. Ber. **91**, 1958, p. 304.
8. Bredereck, H., Wagner A., Hummel, D., Chem. Ber. **89**, 1956, p. 1533.
9. Bărbulescu, N., Nicolae, A. Rev. Chim., **24**, 1973, p. 592.
10. Henbest, H. B., Lovelli, B. J., J. Chem. Soc. **1957** p. 1965.
11. Davies, M., Spiers, N. A., J. Chem., Soc. 1959, p. 3971.
12. Thoaie, N., Niemann, J., Bul. Soc. chim. France 1965, p. 2474.
13. Houben-Weyl, Idem 4. p. 306.
14. Saitô, H., Nukada, K., J. Mol. Spectroscopy, **18**, 1965, p. 355.
15. Saitô, H., Nukada, K., J. Mol. Spectroscopy, **18**, 1965, p. 1.
16. Goulden, J., J. Chem. Soc., 1953 p. 997.
17. Saitô, H., Nukada, K., Ohno, M., Tetrahedron Letters **31**, 1964, p. 2124.

* * *

APOSTOL SPILIADIS
LIANA VLĂDUȚIU
MONICA ZAHARIA

Studiu privind condensarea aldehidei Fischer cu amine aromatice

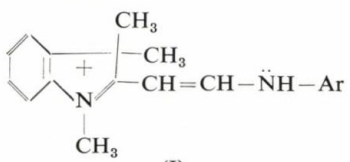
D.C. 66.095.3:547.553:547.571

The influence was studied of temperature and time in the condensation reaction of Fischer aldehyde with different aromatic amines in an aqueous solution of acetic acid at various concentrations. Other aspects studied were the influence of amine basicity on the reaction rate, the stability conditions of the azomethinic compound as well as the determination and analytical control methods.

Literatura de specialitate este bogată în articole ce conțin studii asupra sintezei și, respectiv, hidrolizei bazelor Schiff, obținute prin condensarea diferitelor aldehide cu amine alifatice, aromatice sau heterociclice, pe care sînt grefați diferiți substituienți.

În cazul acestui studiu se prezintă unele aspecte privind condensarea aldehidei Fischer (AF) cu amine aromatice substituite.

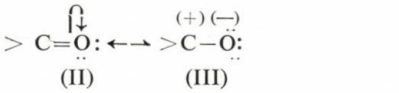
Produșii de condensare obținuți (I) sînt întîlniți în literatură sub denumirea de azocarbocianine, azometine etc. și sînt utilizați drept coloranți pentru vopsirea fibrelor poliacrilonitrilice (*Ar* = ciclul benzenic substituit) [1] :



(I)

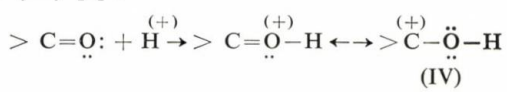
Încercările de condensare s-au făcut în mediu slab acid, și anume în soluție apoasă de acid acetic (AcA), mediu favorabil reacției atît în cazul aminelor slab bazice, cît și al aminelor puternic bazice.

După cum se știe, grupa carbonil este un reactant electrofil, datorită diferenței de electronegativitate ce există între atomii de carbon și oxigen, ceea ce favorizează structura limită (III):



(II) (III)

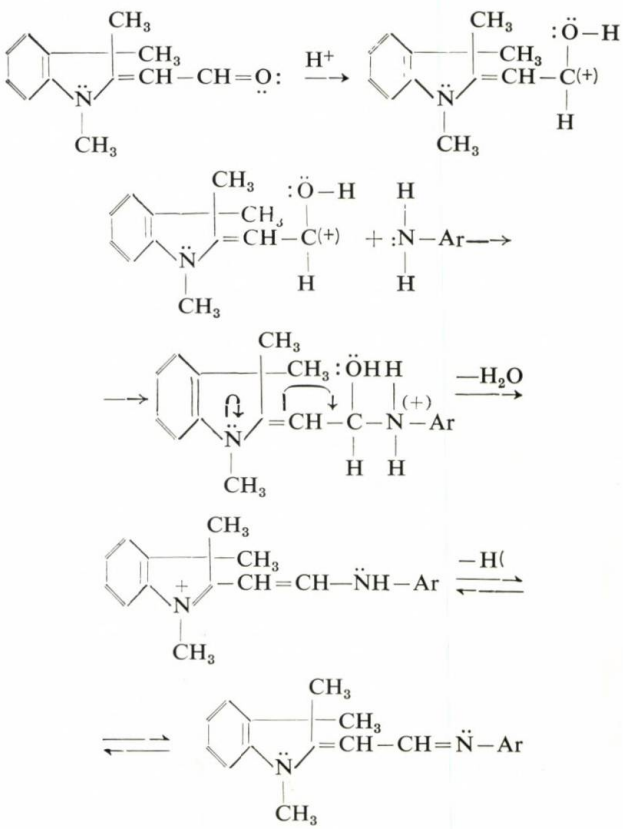
O formă mai reactivă este aceea de sare de oxoniu, structura (IV), care este admisă ca existînd în mediu acid și pentru formarea căreia carbonilul leagă un proton și trece în acidul conjugat, mai electrofil decît (III) [2] :



(IV)

Condensarea într-un mediu de acid tare (HCl, H_2SO_4) este influențată nefavorabil, din cauza blocării de către protoni a perechii de electroni neparticipanți ai atomului de azot al aminei, astfel că reacția acestora cu carbocationul grupei carbonil al formelor (III) sau (IV) este împiedicată.

Mecanismul de reacție, în cazul acestor condensări, decurge probabil conform schemei de substituție nucleofilă bimoleculară (SN2):



1. Influența diverșilor parametri

1.1. *Influența bazicității aminelor asupra conversiei*

Condensarea AF cu amine cu constantă de bazicitate de ordinul 10^{-7} pînă la 10^{-12} (tabelul 1), arată că bazicitatea aminei influențează valoarea cifrei de conversie (fig. 1), în sensul că, în aceleași condiții

de lucru, la aminele slab bazice se ating cifre de conversie (grad de transformare) mai mari decît la aminele puternic bazice, după același timp de reacție.

Tabelul 1

Amina	Constanta de bazicitate la 25°C
p-Amino-N,N-dietilanilină	de ordinul 10^{-7}
p-Fenetidină	$1{,}79 \cdot 10^{-9}$
p-Anisidină	$1{,}50 \cdot 10^{-9}$
p-Toluidină	$1{,}25 \cdot 10^{-9}$
o-Anisidină	$3{,}11 \cdot 10^{-10}$
Anilină	$4{,}00 \cdot 10^{-10}$
p-Cloranilină	$8{,}45 \cdot 10^{-11}$
o-Cloranilină	$3{,}71 \cdot 10^{-12}$

Exemplu: *p*-cloranilina și anilina după 4 ore de reacție în acid acetic, de concentrație molară w = 5,38 (față de 1 l masă de reacție), ajung la o valoare a cifrei de conversie de 97%, în timp ce *p*-amino-N, N-dietilanilina, în aceleași condiții, ajunge la o valoare a cifrei de conversie de numai 88%. Aceasta se explică prin faptul că aminele mai bazice se protonează mai ușor în mediu acid, perechea de electroni ai atomului de azot fiind mai puțin disponibilă pentru a reacționa cu grupa carbonil.

Cu toate că *o*-anisidina este o amină mai slab bazică decît *p*-anisidina, valoarea cifrelor de conversie la *o*-anisidină este mai mică decît cea așteptată, fapt care se datorește probabil unui efect de împiedicare sterică. Același lucru se observă la *o*-cloranilină, comparativ cu *p*-cloranilina.

1.2. *Variația timpului de reacție în funcție de concentrația molară de acid acetic*

S-au făcut condensări păstrîndu-se constant raportul molar *p*-anisidină (PA): aldehidă Fischer (AF) = =1 : 1 și s-a urmărit variația timpului de reacție pentru atingerea unei conversii maxime în funcție de concentrația molară de acid acetic. Determinările făcute

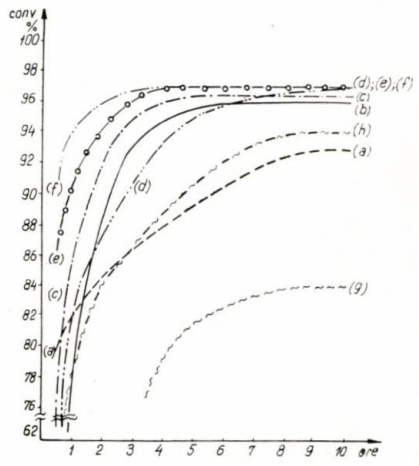


Fig. 1. Variația cifrelor de conversie, la amine cu bazicități diferite. Componenții inițiali: AcA; apă; AF; amină. w = 5,38 = moli AcA: litru masă de reacție. Temperatura = 25°C.

a — *p*-amino-N,N-dietilanilină; *b* — *p*-fenetidină; *c* — *p*-toluidină; *d* — *p*-anisidină; *e* — anilină; *f* — *p*-cloranilina; *g* — *o*-cloranilina; *h* — *o*-anisidina;

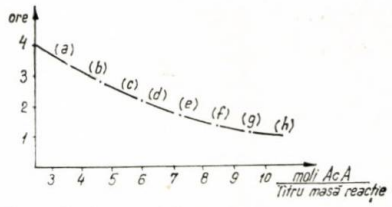


Fig. 2. Timpul de reacție necesar pentru atingerea conversiei de 98,5% la diverse valori ale concentrației molare acid acetic (AcA): litru masă de reacție. Componenții inițiali: AcA; apă; AF; PA. Moli AcA: moli AF: moli PA: litru masă reacție = 3 — — 10,45:1, 39:1, 39:1. (*a*), (*b*), (*c*), (*d*), (*e*), (*f*), (*g*), (*h*)-corespunzătoare concentrațiilor (g%) de AcA: AcA + apă = 30%; 40%; 50%; 60%; 70%; 80%; 90%; 100%. Temperatura = 25°C.

la 25°C au arătat că timpul de reacție variază invers proporțional cu valoarea raportului AcA : litru masă de reacție. Astfel, la o valoare a acestui raport de 10,45, timpul necesar atingerii conversiei maxime de 98,5% este de o oră, în timp ce la o valoare a raportului AcA : litru masă de reacție egal cu 3, timpul necesar reacției pentru atingerea conversiei maxime este de aproximativ 4 ore. (fig 2).

1.3. *Variația conversiei în funcție de temperatura de reacție (timpul de reacție constant)*

S-a studiat dependența cifrelor de conversie de temperatura de reacție, la diverse valori ale raportului AcA : litru masă de reacție. Lucrînd la un timp de reacție constant de 2 ore, se constată în toate cazurile o creștere a valorilor cifrelor de conversie cu temperatura, pînă la o valoare maximă corespunzătoare temperaturii de aproximativ 60°C. Peste această temperatură cifrele de conversie scad concomitent cu creșterea concentrației molare de AcA. Astfel, pentru w = 5,38, corespunzător unei concentrații inițiale de AcA de 40% (în greutate), valoarea conversiei la 25°C este de 80,6%, la 40°C este de 94%, iar la 60°C ajunge la 97,5%. Depășind temperatura de 60°C, se observă o scădere a valorii cifrei de conversie, datorită unei descompuneri a colorantului. De exemplu, la 80°C, valoarea conversiei ajunge după 2 ore doar la 95% (fig. 3).

Se constată, deci, că o creștere a temperaturii mărește viteza de formare a colorantului, dar favorizează și reacția inversă de descompunere (hidroliza colorantului).

Mecanismul reacției de hidroliză a bazelor Schiff, care se desfășoară concomitent cu reacțiile de condensare (reacții de echilibru) decurge probabil după următoarele scheme [3,4] :

$$Ar-CH=N-Ar' + H^{(+)} \rightleftarrows Ar-CH=\overset{(+)}{N}H-Ar'$$

$$Ar-CH=\overset{(+)}{N}H-Ar' + H_2O \rightleftarrows Ar-\underset{\underset{(+)\,OH_2}{|}}{CH}-NH-Ar'$$

$$Ar-\underset{\underset{(+)\,OH_2}{|}}{CH}-NH-Ar' \rightleftarrows Ar-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\overset{(+)}{N}H_2-Ar'$$

$$Ar-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\overset{(+)}{N}H_2-Ar' \xrightarrow{-H^{(+)}} Ar\underset{\underset{O}{\|}}{CH} + H_2N-Ar'$$

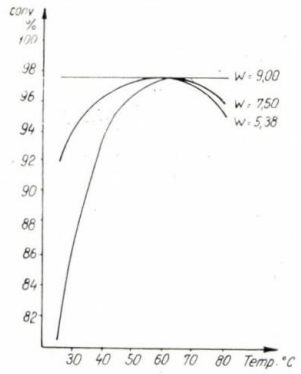


Fig. 3. Variația cifrelor de conversie în funcție de temperatura de reacție și concentrația molară de AcA. Componenți inițiali idem fig. 2. Moli AcA: AF: PA: H_2O = 7,5:1:1:6,16—37,3. Timp de reacție 2 ore; w = moli AcA: litru masă de reacție.

Conform afirmațiilor autorilor, se pare că viteza reacțiilor de hidroliză ar varia proporțional cu concentrația de protoni. Așa s-ar explica constatările noastre privind creșterea vitezei de hidroliză cu creșterea concentrației molare de AcA, sau în prezența acizilor minerali (HCl, H_2SO_4). (v. și pct. 2.5.).

Existența reacției concomitente de hidroliză a fost verificată prin punerea colorantului în stare pură, în condițiile de hidroliză (aciditate sau temperatură ridicată).

1.4. *Variația conversiei în funcție de temperatura de reacție (timpul de reacție variabil)*

În diagrama din figura 4, s-a urmărit variația cifrelor de conversie în funcție de parametrii arătați. Se observă că la temperatura de 25°C valoarea cifrelor de conversie crește în timp pînă la o valoare maximă ce depinde de concentrația molară de AcA. Astfel, pentru o concentrație molară de AcA corespunzătoare lui w = 5,38, valoarea maximă a conversiei de 95% se obține după aproximativ 12 ore, pentru w = 7,5, valoarea maximă a conversiei de 97% se atinge după aproximativ 7 ore, iar pentru w = 9, valoarea maximă a conversiei de 97,5% se atinge în mai puțin de 2 ore.

La 60°C, pentru w = 5,38; 7,5; 9, se ajunge la o valoare maximă a cifrelor de conversie de 97,5% în mai puțin de o oră, ca apoi să se observe în timp o scădere a valorii cifrelor de conversie invers proporțională cu concentrația molară de AcA.

Încercările de sinteză făcute la temperatura de 80°C arată că atingerea conversiei maxime de 97,5% se face în aproximativ 1/2 oră, după care colorantul începe să se descompună în timp, cu atît mai repede cu cît concentrația molară de AcA este mai mică. Astfel, pentru w = 9, valoarea conversiei scade la mai puțin de 90% în 4 ore, în timp ce pentru w = 5,38, valoarea conversiei ajunge la 87,6% în mai puțin de o oră.

După cum s-a arătat la pct. 2.3., scăderea cifrelor de conversie determinată de variația temperaturii, a concentrației molare de AcA și a timpului de reacție se datorește, de asemenea, reacției de hidroliză a colorantului format.

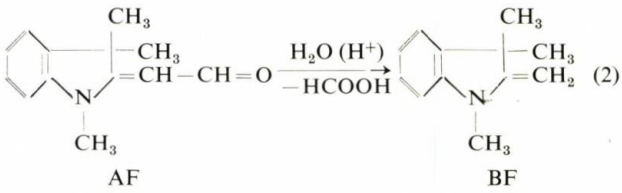
1.5. Stabilitatea derivatului azometinic

Cu privire la problema stabilității, s-a arătat la pct. 1.3. și pct. 1.4. aspectul privind tendința de hidroliză a punții azometinice:

$$\text{Col.}(+) \rightleftarrows \text{AF} + \text{amină} \qquad (1)$$

Se va trata în continuare un nou aspect al problemei stabilității, și anume tendința de descompunere în bază Fischer (BF) a AF rezultată din reacția de hidroliză arătată.

Din studiul efectuat s-a ajuns la concluzia că echilibrul stabilit între reactanți și produsul de reacție, conform schemei (1), este deplasat spre dreapta datorită reacției secundare, concomitente, de transformare a AF în BF, în concordanță și cu lucrarea efectuată de B e r n a u e r și colab. [6] :



(2)

Pe măsură ce condițiile de reacție mai energice vor accentua transformarea AF în BF, în aceeași măsură va fi favorizată deplasarea echilibrului reacției (1) către AF. Această transformare a AF în BF este un proces ireversibil, favorizat de temperatură și de aciditatea mediului (pct. 1.3.). În mediu apos, la temperaturi ridicate (80°C), reacția (2) are loc într-o măsură mică. În soluții apoase ale acizilor slabi, de exemplu AcA de concentrație 13%, la 80°C, această transformare este de asemenea mică, corespunzînd unei degradări a colorantului de aproximativ 6%. La aceeași temperatură în soluțiile diluate ale unor acizi tari, de exemplu HCl 2% și HCl 10%, reacțiile (1) și (2) au loc cantitativ de la stînga la dreapta. În final, în soluție s-au determinat cromatografic numai amina și baza Fischer, corespunzătoare unei degradări a colorantului de 100%.

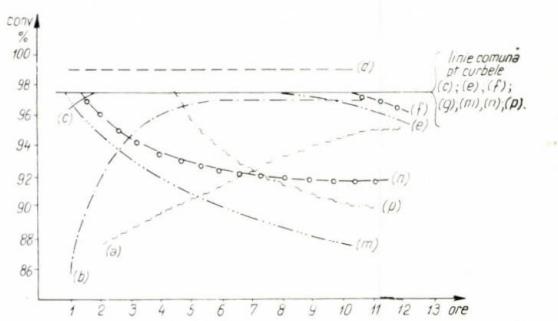


Fig. 4. Variația cifrelor de conversie în funcție de timp, temperatura de reacție și concentrația molară de AcA. Componenți inițiali idem fig. 2. Moli AcA: AF: PA: H_2O = 7,5:1:1:0 — 37,3. w = moli AcA: litru masă de reacție

a— 25°C (w = 5,38); *b* — 25°C (w = 7,5); *c* — 25°C (w = 9); *d* — 25°C (w = 10,45); *e* — 60°C (w = 5,38); *f* — 60°C (w = 7,5); *g* — 60°C (w = 9); *m* — 80°C (w = 5,38); *n* — 80 °C (w = 7,5); *p* - 80°C (w = 9).

2. Determinări analitice

S-a utilizat aldehidă Fischer recristalizată din ciclohexan şi dimetilformamidă, care prezintă spectrul în UV dat de literatură [5].

Aminele folosite la condensare au fost recristalizate sau redistilate înainte de utilizare, acolo unde a fost cazul.

Analiza AF s-a făcut prin C-nitrozare în soluţie diluată de acid clorhidric la rece. Aproximativ 0,01 moli AF, se dizolvă în AcA glacial, se diluează cu apă şi se acidulează cu aproximativ 0,02 moli de HCl. După răcire la 0—5°C, se titrează cu soluţie de nitrit de sodiu 0,1 N, utilizînd ca indicator hîrtia iod-amidonată. Rezultatele obţinute sînt în concordanţă cu cele obţinute prin spectrometrie sau prin determinarea azotului elementar.

Dozarea volumetrică a colorantului cationic se bazează pe posibilitatea de descompunere totală a colorantului în mediu de acid clorhidric la 80°C (pct. 1.3.) şi dozarea prin diazotare a aminei rezultate, în felul următor: se încălzesc 2 ore la 80°C, aproximativ $1{,}73 \times 10^{-3}$ moli colorant în soluţie apoasă ce conţine 0,58 moli HCl. După răcire la 0—5°C şi adaos de bromură de potasiu se titrează amina cu soluţie de nitrit de sodiu 0,1 N, controlînd sfîrşitul diazotării cu hîrtia iod-amidonată. Dintr-un mol colorant descompus rezultă 1 mol amină, care consumă teoretic 1 mol nitrit de sodiu.

Dozarea spectrofotometrică a colorantului a dus la rezultate comparabile cu cele obţinute prin dozarea volumetrică. Spectrele au fost înregistrate de spectrofotometru Specord UV-VIS, Zeiss — Yena, în soluţie de metanol de concentraţie $4{,}8 \times 10^{-4}$ %g în cuvă de sticlă de 1 cm grosime, pe domeniul spectral 30 000—14000 cm^{-1} şi s-au măsurat absorbanţe la 24 000 cm^{-1}.

Determinările aminelor şi ale aldehidei Fischer în probele efectuate în diversele condiţii de lucru, pentru stabilirea gradului de conversie, s-au făcut prin cromatografie pe strat subţire utilizînd următoarele condiţii de lucru:

Fază staţionară: Silicagel G Merck, 0,25 mm grosime.

Fază mobilă: hexan-acetonă (3:2)

Developant: amestec în cantităţi egale (volume) de soluţie 1% fericianură de potasiu în apă: etanol (1:1) şi soluţie de clorură ferică 5% în etanol.

3. Concluzii

Se prezintă un studiu al parametrilor reacţiei de condensare a AF cu diverse amine aromatice. Studiul pune accentul pe influenţa bazicităţii aminelor, a concentraţiei molare a acidului acetic, a timpului şi a temperaturii de reacţie precum şi pe stabilitatea derivatului azometinic. Prin efectuarea acestui studiu se determină condiţiile de reacţie care asigură o conversie totală, un randament optim şi o puritate avansată a produsului.

Bibliografie

1. Venkataraman, K., The Chemistry of Synthetic Dyes II, ed. Academic Press, New-York and London, 1971, p. 183.
2. Badea, F., Mecanisme de reacţie în chimia organică Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1973, p. 536.
3. Cordes, E. H. şi Jencks, W. P., J. Am. Chem. Soc. **85**, 1963, p. 2843.
4. Hoffmann, J., Klicnar, J., Sterba, V. şi Vecera, M., Coll. Czechoslow. Chem. Commun **35**, nr. 5, 1970, p. 1387.
5. Fritz, H., Ber. **92**, 1959, p. 1809.
6. Bernauer, K., Arnold, W., Weissmann, Ch., Schmidt, H., Karrer, P., Helvetica Chimica Acta **43**, nr. 3—5, 1960, p. 717.

* * *

brevet

COMPOZIŢII FUNGICIDE CU VOLUM REDUS ŞI ULTRAREDUS

BREVET R. S. R. NR. 57.266

Invenţia se referă la noi compoziţii de fungicide, insolubile în apă sau ulei, condiţionate sub formă de suspensie cu volum redus şi ultraredus.

Substanţa activă fungicidă, de preferinţă oxiclorura de cupru, este condiţionată sub formă de suspensie într-un ulei mineral care conţine 48—54% hidrocarburi parafinice şi eventual un agent tensioactiv neionic de tipul alchilfenolului polietoxilat în proporţie de 5—10% substanţă activă găsindu-se în proporţie de 25% gr.

Experimentarea biologică a arătat că produsele aplicate cu aparatura existentă asigură o eficacitate ridicată în combaterea bolilor plantelor.

Compoziţiile obţinute conform invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— sînt eficiente la aplicarea într-un volum foarte redus la hectar, de 6—10 l/ha, ceea ce conduce la o economie de timp şi de mijloace de muncă;

— aplicarea pe culturi permite o acoperire a plantelor pe o suprafaţă mare într-un timp redus;

— picăturile fine care se obţin la aplicare nu sînt volatile şi sînt rezistente la ploaie;

— produsele obţinute conform invenţiei nu se modifică la temperaturi scăzute de pînă la —15° C.

Dosar nr. 72.530
Data înregistrării: 16.10.1972
Data publicării: 27.09.1974

Int. Cl.: A 01 n9/00
Cl.: 45 l, 9/00
C.Z.U.: 632.952

Autori:
Ing. T. Baicu
Chim. M. Radu
Chim. G. Popescu
Ing. M. Nădejde

Titular:
Combinatul de îngrăşăminte chimice-Valea Călugărească

FRANCISC M. ALBERT
CONSTANTIN BORNAZ

Sinteza unor 1-ciclohexil-3,5-bis-ariliden-4-piperidone

D.C. 547.824

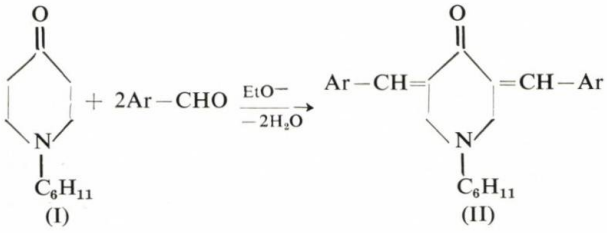
Ten new compounds have been obtained by condensation of 1-cyclohexil-4-piperidone with aromatic aldehydes. The structure of the synthetised compounds has been studied by means of I.R. and R.M.N. spectra. The R.M.N. spectra have also been used for studying the effect of treating with deuterate trifluoracetic acid the compounds mentioned in the title.

În continuarea unor cercetări privind condensarea 1-alchil-4-piperidonelor cu aldehide aromatice [1], de care s-au ocupat o serie de cercetători [2—6], s-a studiat reacția dintre 1-ciclohexil-4-piperidonă și o serie de aldehide aromatice.

1-Alchil-3,5-bis-ariliden-4-piperidonele obținute prezintă unele aplicații practice importante (compuși cu acțiune fiziologică [7] sau indicatori de *p*H [8]).

1-Ciclohexil-4-piperidona a fost obținută prin β-adiția ciclohexilaminei la acrilatul de etil, urmată de condensarea Dieckman—McElvain a N,N-bis(β-carbetoxietil) ciclohexilaminei [9,10].

Condensarea 1-ciclohexil-4-piperidonei cu aldehide aromatice a fost efectuată în mediu de etanol absolut și în prezența catalitică a etoxidului de sodiu, conform schemei:



Randamentele reacției, punctele de topire, solvenții de purificare, analizele pentru determinarea azotului și date asupra halocromiei în acid sulfuric a compușilor sintetizați sînt prezentate în tabelul 1.

Se constată că prezența în aceste molecule a atomului de azot piperidinic are influență redusă asupra halocromiei acestor cetone în acid sulfuric, deoarece acest atom de azot este depărtat de cromoforul puternic conjugat central.

Structura dibenzilidenică a compușilor sintetizați reiese din studiul spectrelor în I.R., care dau benzi caracteristice grupărilor funcționale C=O și C=C conjugate (tabelul 1).

În tabelul 2 sînt evidențiate deplasările chimice și constantele de cuplare a protonilor compușilor sintetizați.

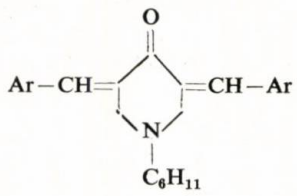
În cazul compușilor II_{6-8} și II_{10} s-a procedat la tratarea acestora cu acid trifluoracetic deuterat în scopul protonării la atomul de azot din ciclul piperidonic și, deci, al eliminării efectelor datorate prezenței electronilor neparticipanți ai azotului. Se constată (tabelul 2) ca efectul protonării la azot, asupra deplasărilor chimice, se manifestă, în primul rînd, asupra grupării metilen legate de azotul ciclului piperidonic și a radicalului fixat de acest atom de azot, printr-o dezecranare puternică datorată efectului inductiv al grupării amoniu cuaternar; acest efect este de aproximativ 0,73 p.p.m. În general, deplasările chimice ale protonilor aromatici sînt puțin afectate de protonarea la azot. Protonii olefinici sînt afectați, la aceștia avînd loc o creștere a deplasării chimice (δ) cu valori cuprinse între 0,28 și 0,36 p.p.m.

Protonii grupării metilen $H_2C_{(2,6)}$ (legați direct de atomul de azot din ciclul piperidonic) suferă o dezecranare puternică (0,65—0,73 p.p.m.), ceea ce dovedește că acest atom de azot își păstrează capacitatea de fixare a protonului și se transformă în trifluoracetații corespunzători.

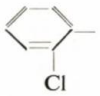
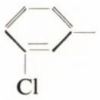
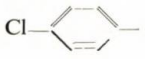
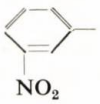
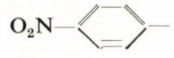
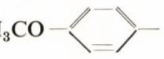
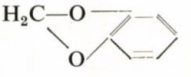
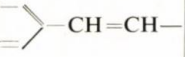
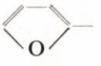
Partea experimentală

1. *Condensarea ciclohexilaminei cu acrilat de etil* se realizează prin adăugarea treptată a 2,5 moli acrilat de etil la 1 mol ciclohexilamină, soluție etanolică 50%. După aproximativ 15 zile, prin distilare fracționată, se obține N,N-bis(β-carbetoxietil)-

Tabelul 1



II

Nr. crt.	Ar	Culoare	Rand. %	Solv. recrist.	p.t., °C	N,%		Halocromic cu acid sulfuric conc.	Spectrul I.R.	
						calculat	găsit		νC=O cm^{-1}	νC=C cm^{-1}
II–1		gălbui	83,7	metanol-benzen	149–150	4,03	4,21	oranj	1680	1620
II–2		gălbui	89,3	etanol	145	3,28	3,35	roşu-carmin	1678	1622
II–3		galben	76,6	etanol	128–129	3,28	3,41	roşu-carmin	1673	1617
II–4		gălbui	85,1	etanol-benzen	175	3,28	3,44	roşu-carmin	1680	1620
II–5		galben	77,0	etanol-benzen	177	9,39	9,52	oranj	1678	1622
II–6		galben	89,8	etanol-benzen	196	9,39	9,48	oranj	1678	1620
II–7		galben	91,0	etanol-benzen	127–128	3,35	3,22	indigou	1676	1605
II–8		gălbui	89,9	etanol-benzen	181–182	3,14	3,31	albastru	1678	1612
II–9		galben	73,8	etanol	125	3,42	3,58	albastru	1645	1612 1590
II–10		galben	92,1	*n*-heptan	133	4,10	4,23	violet	1663	1605

ciclohexilamina, cu un randament de 71%, p.f. = =165°C/3 mm Hg şi n_D^{20} = 1,4638.

2. *1-Ciclohexil-4-piperidona* a fost obţinută prin ciclizarea Dieckman — McElvain a N,N-bis(β-carbetoxietil)-ciclohexilaminei, în mediu de toluen anhidru şi în prezenţa catalitică a etoxidului de sodiu, urmată de hidroliza şi decarboxilarea aminocetoesterului intermediar [1,4,5].

1-Ciclohexil-4-piperidona se obţine cu un randament de 75,5%, p.f. = 106–8°C/2 mm Hg şi n_D^{20} = = 1,4959.

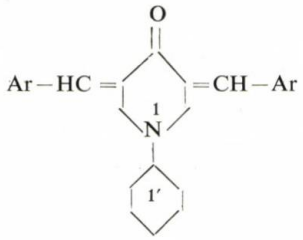
3. *Condensarea 1-ciclohexil-4-piperidonei cu aldehide aromatice*. Într-un pahar Erlenmeyer, se cîntăresc 0,25 moli aldehidă aromatică dizolvată într-o cantitate minimă de etanol absolut, peste care se adaugă 0,1 moli 1-ciclohexil-4-piperidonă. Peste amestecul format se picură 2—3 ml soluţie etanolică 1 N de etoxid de sodiu şi se lasă la întuneric aproximativ 24 de ore. Precipită 1-ciclohexil-3,5-bis-benziliden-4-piperidonele, care se filtrează şi se purifică.

Punctele de topire, solvenţii de purificare, precum şi datele asupra analizei de determinare a azotului sînt consemnate în tabelul 1.

Concluzii

Au fost sintetizaţi 10 compuşi noi din clasa 1-ciclohexil-3,5-bis-ariliden-4-piperidonelor, compuşi cu acţiune fiziologică anticoleretică. Cu ajutorul spectrelor

Tabelul 2



Compus	δ (p.p.m.) și J (c.p.s.)					Solvent
	$H_2C_{(2,6)}$	$-HC=C_{(3,5)}$	HC(1)	H(Ar)	H(substit. Ar)	
II_1	S = 4,03	S = 7,95	m = 2,25—2,72	S = 7,57	—	$CDCl_3$
II_2	S = 3,83	S = 8,09	m = 2,02—2,55	m = 7,22—7,73	—	$CDCl_3$
II_3	S = 3,97	S = 7,84	m = 2,15—2,64	S = 7,50	—	$CDCl_3$
II_4	S = 3,94	S = 7,85	m = 2,22—2,71	S = 7,49	—	$CDCl_3$
II_5	S = 3,01	S = 8,41	m = 2,22—2,79	m = 7,62—8,09	—	$CDCl_3$
II_6	S = 4,01	S = 7,97	m = 2,24—2,79	d = 8,50 j = 8,7 d = 7,73 j = 8,7	—	$CDCl_3$
	S = 4,74	S = 8,33	m = 2,82—3,47	d = 8,48 j = 8,7 d = 7,68 j = 8,7	—	$CDCl_3 + TFAd_1$
II_7	S = 4,01	S = 7,91	m = 2,09—2,71	d = 7,54 j = 8,7 d = 7,08 j = 8,7	S = 3,90	$CDCl_3$
	S = 4,71	S = 8,36	m = 3,02—3,47	d = 7,52 j = 8,7 d = 7,13 j = 8,7	S = 3,97	$CDCl_3 + TFAd_1$
II_8	S = 3,99	S = 7,87	m = 2,31—2,80	S = 7,07	S = 6,15	$CDCl_3$
	S = 4,64	S = 8,14	m = 2,60—3,20	S = 7,00	S = 6,15	$CDCl_3 + TFAd_1$
II_9	S = 3,97	m = 6,86—7,33	m = 2,37—2,72	m = 7,33—7,95	—	$CDCl_3$
II_{10}	S = 4,21	S = 7,65	m = 2,39—3,03	S = 7,77 m = 6,54—6,97	—	$CDCl_3$
	S = 4,91	S = 7,78	m = 2,89—3,50	S = 7,78 m = 6,50—6,92	—	$CDCl_3 + TFAd_1$

în I.R. s-a căutat să se pună în evidență structura dibenzilidenică a noilor compuși, iar cu ajutorul spectrelor RMN sînt consemnate deplasările chimice și constantele de cuplare a compușilor amintiți, mai întîi în soluție de deuterocloroform și apoi după cuaternizarea acestor compuși cu ajutorul acidului trifluoracetic deuterat.

Bibliografie

1. Bărbulescu, N., Bornaz, C. și Greff, C., Rev. Chim. **23**, 1, 1972, p. 6.
2. Ruzika, L. și Fornasir, V., Helv. Chim. Acta, **3**, 1920, p. 1806.
3. Howton, D. R., J. Org. Chem., **10**, 1945, p. 279.
4. Mc. Elvain, S. M. și Mc. Mahon, R. E., J. Amer. Chem. Soc., **71**, 1949, p. 901.
5. Bărbulescu, N. și Greff, C., Rev. Chim., **17**, 1966, p. 202.
6. Bărbulescu, N. și Greff, C. Rev. Chim., **21**, 1970, p. 75.
7. Buu-Hoi, N. P., Roussel, O. și Jacquiguon, P. Bull. Soc. chim. France, 1964, p. 3096.
8. Greff, C. și Moldoveanu, S. Rev. Roumaine de Chimie, **14**, 1969, p. 389.
9. Robinson, B. J. și Thomas, J. J. Amer. Chem. Soc., **3**, 1965, p. 2270.
10. Leonard, N. J., Fulmer și Hay. J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 3457.

▲ ▲ ▲

MARIA CÎNDEA
EMIL CHIFU

Tensiunea superficială și capacitatea de spumare în testarea biodegradabilității detergenților anion-activi

D.C. 661.185:532.61

Some data are given concerning the determination of some anion-active detergents (sodium lauril-sulphate and sodium alkyl-benzene-sulphonate) at concentrations below 40 mg/l in household water. The determination methods used were based on the surface active properties, namely the variation in the surface tension and foaming capacity. The results obtained in testing the biodegradability are comparatively discussed.

În studiile de testare a biodegradabilității detergenților, dozarea detergenților în soluție poate fi realizată direct, prin metode chimice sau fizico-chimice, și indirect, prin studiul unor proprietăți superficial-active. În categoria metodelor indirecte se pot cita metoda variației tensiunii superficiale [1] și cea a scăderii capacității de spumare [2].

Deși în principiu metodele indirecte se aplică tuturor tipurilor de detergenți, cele două metode enunțate au fost utilizate, în special, la dozarea detergenților neionici [1,2].

În lucrare autorii își propun să aplice metoda tensiunii superficiale și cea a capacității de spumare la studiul unor detergenți anion-activi de uz comercial, și anume:

— laurilsulfatul de sodiu, detergent ușor biodegradabil (tip AS);

— alchilbenzensulfonatul de sodiu ramificat, detergent greu biodegradabil (tip ABS).

Rezultate experimentale.

Testarea biodegradabilității

Metoda de testare a biodegradabilității utilizată în experimentele efectuate de autori a fost cea elaborată la ISCH-București, sub denumirea de metoda de 3 zile [3,4]. Prin această metodă, biodegradarea detergentului se determină prin dispariția acestuia din sistemul cu nămol activ, după alimentarea sistemului o singură dată, și aerarea timp de trei zile. Aceasta este, prin urmare, o metodă de testare discontinuă în sistem deschis, oxigenul necesar desfășurării metabolismului microorganismelor fiind introdus în mod dinamic prin insuflare de aer.

În măsurători s-a folosit nămol activ alimentat cu apă menajeră sintetică cu compoziție: 3 750 mg peptonă; 2 500 mg extract de carne; 650 mg uree; 150 mg NaCl; 100 mg $CaCl_2 \cdot 2H_2O$; 50 mg $MgSO_4$ $7H_2O$ la 1 litru apă de canal. Rețeta este prescrisă de testul german [5,6].

Detergentul ce urma să fie testat a fost introdus în sistemul nămol activ — apă menajeră.

Concentrația inițială a detergentului în apa menajeră a fost de 40 mg/l. Ea este apropiată de limita superioară a concentrației în apele uzate din canalizări [4], dar este mult mai mare decît concentrațiile atinse în apele poluate de suprafață (pînă la 4—5 mg/l). Alegerea acestei concentrații a permis explorarea domeniului de aplicabilitate a metodelor de dozare studiate.

Metoda variației tensiunii superficiale

Tensiunea superficială σ (dyn/cm) a fost măsurată la $25 \pm 0{,}5°C$ cu metoda desprinderii inelului de platină de la suprafața soluției (metoda du Noüy), cu o eroare $\pm$ 0,1 dyn/cm.

Pentru fiecare dintre cei doi detergenți testați a fost trasată în prealabil cîte o curbă de etalonare tensiune superficială (σ, dyn/cm) — concentrație de detergent (c,mg/l) diluțiile efectuîndu-se în același tip de apă menajeră care va alimenta nămolul activ.

În figura 1 se redau curbele de etalonare în cazul laurilsulfatului de sodiu (*1*) și alchilbenzensulfona-

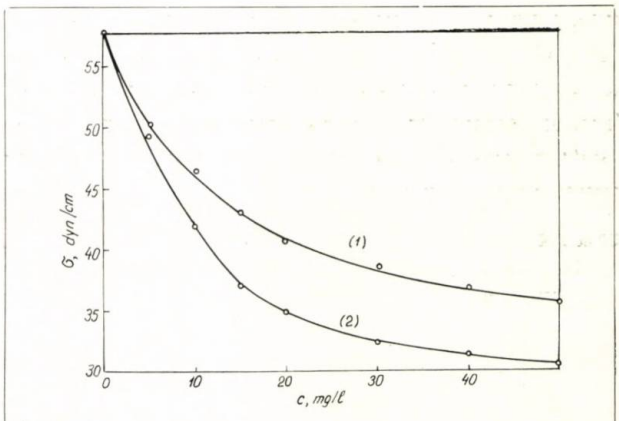


Fig. 1. Curbe de etalonare tensiune superficială (σ) — concentrație (c) de detergent pentru laurilsulfat de sodiu (1) și alchilbenzensulfonat de sodiu (2) în apă menajeră.

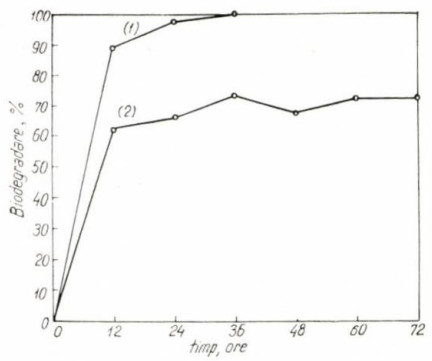


Fig. 2. Variația procentului de biodegradare în timp, pentru laurilsulfat de sodiu (1) și alchilbenzensulfonat de sodiu (2).

tului de sodiu (*2*). Se constată că, în condiții identice de concentrație, tensiunea superficială este întotdeauna mai mică la soluțiile ce conțin detergentul de tip ABS greu biodegradabil, decît la cele cu detergent ușor biodegradabil (laurilsulfat).

Pentru testarea biodegradabilității laurilsulfatului de sodiu, după introducerea detergentului la concentrația de 40 mg/l în apa menajeră și punerea în contact cu nămolul activ, s-a urmărit variația în timp a tensiunii superficiale.

Tabelul 1

BIODEGRADAREA LAURILSULFATULUI DE SODIU EVALUATĂ PRIN MĂSURĂTORI DE TENSIUNE SUPERFICIALĂ

Timp, ore	σ dyn/cm	Concentrație detergent nebiodegradat, mg/l	Biodegradare, %
12	51,5	4,3	89,2
24	56,2	1,0	97,5
36	57,5	0,0	100,0

În tabelul 1 se redau rezultatele obținute la măsurarea tensiunii superficiale (coloana 2); prin interpolare, din curba *1* de etalonare (fig. 1), s-a determinat apoi concentrația detergentului rămas nedegradat (coloana 3), în timp ce în coloana 4 a tabelului 1 se redă cantitatea de detergent îndepărtată din sistem, respectiv biodegradarea globală a acestuia în procente. Trebuie semnalat că după trecerea a 36 de ore se constată o creștere în continuare a tensiunii superficiale (datele nu au fost incluse în tabel), fapt ce s-ar explica prin consumarea unor substanțe din apa menajeră care, alături de detergent, pot participa la procesele metabolice ale microorganismelor. De asemenea, la evaluarea biodegradabilității reale nu pot fi neglijate eventualele procese de adsorbție pe nămolul activ.

La alchilbenzensulfonatul de sodiu s-a procedat similar la testarea biodegradabilității, introducîndu-se în sistem aceeași cantitate de ABS ca și în cazul laurilsulfatului (40 mg/l); măsurarea în timp a tensiunii superficiale a condus la rezultatele înscrise în tabelul 2.

Tabelul 2

BIODEGRADAREA ALCHILBENZENSULFONATULUI DE SODIU EVALUATĂ PRIN MĂSURĂTORI DE TENSIUNE SUPERFICIALĂ

Timp, ore	σ, dyn/cm	Concentrație detergent nebiodegradat, mg/l	Biodegradare, %
12	37,0	15,0	62,5
24	38,0	13,6	66,0
36	41,0	10,7	73,2
48	38,5	13,0	67,5
60	40,5	11,0	72,5
72	40,5	11,0	72,5

În figura 2, pe baza datelor din tabelele 1 și 2, se reprezintă variația procentului de biodegradare în timp pentru cei doi detergenți studiați. Se constată că în cazul laurilsulfatului de sodiu, detergent ușor biodegradabil, se atinge un procent de biodegradare de 89,2% (procentul minim cerut de legea germană privitoare la detergenți fiind de 80 %) [5] în mai puțin de 12 ore. Procentul de 100 % biodegradare se obține după 36 de ore. În schimb, la detergentul ABS greu biodegradabil, biodegradarea nu depășește valoarea de 73,2% după 36 de ore, procent care practic rămîne constant pînă la sfîrșitul a 3 zile de testare.

Metoda pierderii capacității de spumare

Metoda capacității de spumare a fost propusă pentru standardizare în cazul detergenților neionici [2]. În lucrarea prezentă, autorii au aplicat metoda la dozarea detergenților anionici. Ea constă în măsurarea volumului de spumă obținută la o agitare uniformă, timp de 10 min, a unui volum de soluție de apă menajeră ce conține detergentul și care va alimenta nămolul activ. Citirea volumului de spumă se face imediat după agitare.

În prealabil, este necesar ca și în cazul acestei metode să se traseze curbele-etalon volum de spumă—concentrație de detergent. În figura 3 sînt redate curbele de etalonare pentru laurilsulfatul de sodiu (*1*) și alchilbenzensulfonatul de sodiu (*2*), volumul soluției fiind în ambele cazuri 50 ml.

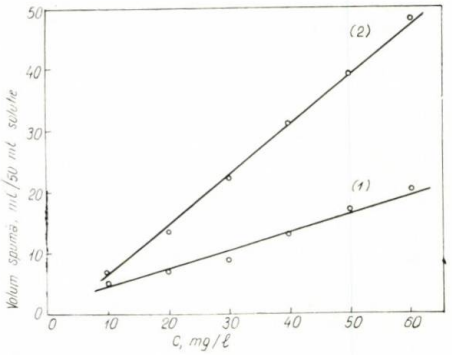


Fig. 3. Curbe de etalonare volum de spumă (ml) — concentrație de detergent (*c*), pentru laurilsulfat de sodiu (1) și alchilbenzensulfonat de sodiu (2).

După cum se observă în figura 3, — capacitatea de spumare este mult mai mare la concentrații identice în cazul alchilbenzensulfonatului de sodiu, în comparație cu laurilsulfatul de sodiu, spumarea determinată de prezența detergenților greu biodegradabili în apele naturale fiind unul dintre efectele negative produse de încărcarea apelor cu detergenți [7,8].

Introducînd în apa menajeră ce alimentează nămolul activ o cantitate de detergent corespunzătoare concentrației de 40 mg/l, — adică plecînd de la un nivel de concentrație identic cu cel folosit în metoda tensiunii superficiale — s-a evaluat volumul de spumă obținut după 3 zile de testare.

Tabelul 3

BIODEGRADAREA LAURILSULFATULUI DE SODIU ȘI ALCHILBENZENSULFONATULUI DE SODIU EVALUATĂ PRIN METODA CAPACITĂȚII DE SPUMARE; TIMP DE TESTARE 3 ZILE

Date	Laurilsulfat de sodiu	Alchilbenzen-sulfonat de sodiu
Volum inițial de spumă, ml/50 ml soluție	13	31
Concentrația inițială, mg/l	40	40
Volum final de spumă, ml/50 ml soluție	0	10
Concentrația finală, mg/l	0	14
Biodegradare, %	100	65

În tabelul 3 se redau rezultatele obținute. Se constată că laurilsulfatul de sodiu, detergent ușor biodegradabil, dispare din sistem în timpul celor trei zile, volumul de spumă fiind nul, pe cînd alchilbenzensulfonatul greu biodegradabil, persistă în sistem, volumul de spumă menținîndu-se la 10 ml.

Procentul de biodegradare obținut cu această metodă este identic cu cel rezultat din metoda tensiunii superficiale în ceea ce privește laurilsulfatul de sodiu (100 %). La detergentul alchilbenzensulfonat de sodiu, greu biodegradabil, procentul de biodegradare obținut din pierderea capacității de spumare este cu ceva mai mic (65 %) decît cel rezultat din creșterea tensiunii superficiale (72,5 %).

Concluzii

Comparînd cele două metode, rezultatele obținute prin măsurarea capacității de spumare apar mai plauzibile decît cele furnizate de variația tensiunii superficiale.

Într-adevăr, după cum se poate observa din figura 3, volumul de spumă tinde sensibil către o valoare nulă în lipsa detergentului. Altfel spus, compoziția apei menajere (v. rețeta utilizată în determinările efectuate de autori după testul german [5,6]) nu influențează practic volumul de spumă obținut, și spumarea este determinată în principal de prezența detergentului.

În schimb, tensiunea superficială este afectată de compoziția apei menajere, la o concentrație nulă de detergent tensiunea superficială fiind de 57,5 dyn/cm (fig. 1), în loc de 72,0 dyn/cm — valoare care ar trebui să se obțină pentru apa pură. Deoarece simultan cu biodegradarea detergentului poate avea loc și dispariția unor substanțe ce intră în rețeta apei menajere, concurența dintre cele două efecte implică o anumită incertitudine la testarea biodegradabilității detergentului, fapt semnalat și în discuția privitoare la tabelul 1.

Bibliografie

1. Garrison, L., și Matson, R., J. Am. Oil Chemists' Soc **41**, 1964, p. 12.
2. Mausner, M., Benedict, J., Booman, K., Brenner, T., Conway, R., Anthie, J., Garrison, L., Hendrix, C., Shewmarker, J., J. Am. Oil Chemists' Soc. **46**, nr. 9, 1969, p. 432.
3. Vaicum, L. și Ilișescu, A., Rev. Chim. (București) **18**, nr. 1, 1967, p. 6.
4. Vaicum, L., Biodegradabilitatea detergenților, Ed. Academiei R.S.R., București, 1971.
5. Heinz, H. J., Fischer, W. K., Fette u Seifen, **68**, 1966, p. 955.
6. Heinz, H. J. și Fischer, W. K., Fette u Seifen, **69**, 1967, p. 188.
7. Hartmann, L. și Mosebach, H., Tenside, **3**, 1966, p. 10.
8. Cruz, R., Grasas y Aceites, **19**, 1968, p. 205.

* * *

brevet

CATALIZATOR PENTRU SINTEZA METANOLULUI ȘI CONVERSIA OXIDULUI DE CARBON LA TEMPERATURĂ JOASĂ ȘI PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA LUI

BREVET R.S.R. NR. 57.754

Invenția se referă la un catalizator pentru sinteza metanolului și conversia oxidului de carbon, la temperatură joasă, pe bază de cupru, zinc, crom și aluminiu și la un procedeu pentru obținerea acestuia.

Catalizatorul conform invenției este format din 10—35%, de preferință 20% oxid de cupru, 30—80%, de preferință 50% oxid de zinc, 10—25%, de preferință 23%, trioxid de crom și pînă la 15%, de preferință 6% oxid de aluminiu.

Procedeul pentru obținerea acestui catalizator constă în folosirea catalizatorilor de cupru uzați sau a cuprului electrolitic din care cuprul se extrage cu o soluție apoasă de amoniac sub formă de soluție de hidrat cuproamoniacal, în care se adaugă sub formă de pulbere fină și eventual soluție de azotat de aluminiu cu sau fără barbotare de CO_2 și soluție de acid cromic, obținîndu-se un precipitat care se usucă, se calcinează în atmosferă de gaz inert sau aer la temperatura de 280—500 °C, se amestecă cu grafit, se granulează și se tabletează, grafitul putînd fi adăugat și inițial în soluție cuproamoniacală.

Catalizatorul și procedeul prezintă următoarele avantaje:

— utilizează pentru sinteza catalizatorului substanțe ușor accesibile;

— catalizatorul este omogen, are suprafață specifică și porozitatea corespunzătoare procedeelor în care este folosit și se dezactivează greu;

— procedeul de obținere este simplu și ușor de condus;

— catalizatorul se poate folosi atît pentru conversia CO la joasă temperatură, cît și pentru sinteza metanolului.

Dosar nr. 67.547
Data înregistrării: 05.07.1975
Data publicării: 19.10.1975

Int. Cl.: B 01 j 11/22
Cl.: 12 g 4/01
C.Z.U.: 66-9
66-9.002.51/52

Autori:

Ing. O. Popa
Chim. E. Ștefan
Ing. S. Blejoiu
Ing. Gh. Artene

Titular:

Combinatul Chimic — Craiova

IOSIF DRIMUŞ
ION ILIUŢĂ

Oleofilizarea argilelor cu tenside cationice

D. C. 666.32:661.185

In this review the structure of montmorilonit and atapulgit (paligorskit) clays used for the oleophylisation, is first discussed. Than oleophylisation in aqueous system is described. The mechanism of the oleophylsation is in detail discussed, showing the influence of the differend parameters on process and on the properties of the final product. The direct oleophylisation of the clays is discussed and the conclusions are drawn. 29 references accompany the paper.

Anumite varietăţi de argile pot fi transformate, prin tratare cu tenside cationice, în argile oleofilizate. Bentonitele oleofilizate sînt utilizate ca aditivi la obţinerea fluidelor de foraj pe bază de hidrocarburi din petrol, în care sînt suspendate pulberi anorganice grele, precum şi la aditivarea peliculogenelor (vopsele şi cerneluri tipografice) [1,2].

1. Structura argilelor utilizate pentru oleofilizare

Dintre argile, bentonitele se pretează cel mai bine la operaţia de oleofilizare, iar dintre bentonite, literatura de specialitate descrie astfel de reacţii la montmorilonit, ilit, atapulgit (palîgorskit).

1.1. *Structura montmorilonitului*

Montmorilonitul face parte din clasa mineralelor argiloase în care raportul $[SiO_4]^{4-} : [AlO_6]^{9-}$ este egal cu 2 : 1 [3] şi prezintă o reţea formată din două straturi de tetraedri $[SiO_4]^{4-}$ şi între ele un strat de octaedri $[AlO_6]^{9-}$, ceea ce corespunde formulei teoretice $(OH)_4Si_8Al_4O_{20} \cdot nH_2O$.

Ipoteza admisă asupra structurii montmorilonitului este cea dată de H o f f m a n, E n d e l l şi W i l m [4] şi, corespunzător acestei concepţii, o parte dintre ionii de Si^{4+} ai straturilor tetraedrice pot fi înlocuiţi prin ionii de Al^{3+}, de unde rezultă un deficit de valenţe pozitive.

Proporţia ionilor astfel înlocuiţi poate ajunge pînă la 1/4. De asemenea ionii de Al^{3+} din straturile octaedrice pot fi înlocuiţi prin ionii de Mg^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+} etc. Deficitul de sarcini care provine din aceste înlocuiri poate fi compensat prin următoarele mecanisme:

a) prin prezenţa în straturile octaedrice a ionilor de Al^{3+} suplimentari care ocupă într-o mică proporţie centrele ochiurilor hexagonale ale reţelei; în acest fel, prezenţa fiecărui ion de Al^{3+} suplimentar compensează un deficit de trei sarcini;

b) deficitul de sarcină reziduală este în mod obişnuit completată prin prezenţa ionilor adsorbiţi la suprafaţa pachetelor de straturi, şi anume Na^+, K^+, Ca^{2+}. Aceşti ioni sînt schimbabili, adică pot fi înlocuiţi de către diferiţi cationi, şi corespund capacităţii de schimb a montmorilonitului. Ei pot fi înlocuiţi şi prin ionii de H_3O^+. Prin măsurarea potenţialului Zeta, s-a alcătuit un şir de cationi, şi anume: H, Ba, Sr, Ca, Mg, K, Na, Li, unde hidrogenul are potenţialul cel mai mic, iar litiul potenţialul cel mai mare. Un anumit cation poate să înlocuiască alt cation cu potenţial Zeta mai mare; această ordine poate să fie răsturnată prin efecte de masă, de exemplu, la concentraţii suficient de mari, Na^+ va înlocui Ca^{2+} din bentonită. Această înlocuire se realizează transformînd bentonitele naturale, în cea mai mare parte calcice, în bentonite sodice, care se pretează mai bine la oleofilizare.

Capacitatea de schimb a montmorilonitului este ridicată şi relativ constantă, de 80—100 mechiv. g. pentru 100 g argilă.

Foile succesive care constituie particulele mineralelor argiloase sînt separate printr-un număr variabil de straturi de molecule de apă [4,5,6], numărul de straturi depinzînd de condiţiile higrometrice şi de natura cationului care poate fi înlocuit.

Măsurîndu-se distanţa c dintre feţele inferioare a două foiţe consecutive, s-a găsit valoarea de 9,8 Å pentru ionul Na^+, 11,8—12,1 Å pentru Mg^{+2} sau Ca^{2+}; această distanţă poate creşte, prin adsorbţia de apă, pînă la 21,4 Å, înainte de a se desprinde foiţa [4,5,6], iar după alţi autori pînă la 40 Å, în cazul scufundării în apă a unei bentonite sodice [1]. Între straturi pot fi intercalate şi molecule de substanţă organică.

1.2. *Structura atapulgitului (palîgorskitului)*

Atapulgitul este diferit faţă de montmorilonit, şi anume prezintă o structură fibroasă [7,8], cele mai reprezentative fiind sepiolitele. Ele sînt formate din lanţuri paralele de tetraedri $[SiO_4]^{4-}$, legate între ele prin intermediul ionilor de Mg^{2+} şi HO^-, rezultînd următoarea formulă : $[Si_4O_{11}]_3[Mg, 2H] \cdot 3\ H_2O + zH_2O$.

Atapulgitul are o structură foarte asemănătoare sepiolitei, ionii de Mg^{2+} și H^+ din formula acesteia putînd fi înlocuiți cu ionii de Al^{3+} și formula devine astfel: $[Si_4O_{11}]_3[Mg,Al^{2}/^{3}]\cdot 3\ H_2O + z\ H_2O$.

Majoritatea mineralelor întîlnite în natură au compoziții intermediare între cele două structuri-limită scrise.

Structura acestor minerale se caracterizează prin existența unor canale în lungul fibrei. Aceste goluri pot fi ocupate de apă sau de molecule organice.

În tabelul 1 se redau cîteva proprietăți comparative a trei tipuri de argile.

Tabelul 1

PROPRIETĂȚILE ARGILELOR INDUSTRIALE

Nr. crt.	Argila / Proprietatea	Atapulgit	Montmorilonit	Caolinit
1	Structura cristalină	lanțuri	straturi trioctaedrice	straturi dioctaedrice
2	Forma particulelor	ace	fulgi	plăcuțe
3	Aria suprafeței	înaltă	medie	joasă
4	Sorbtivitate	înaltă	medie	joasă
5	Putere de decolorare	înaltă	medie	joasă
6	Capacitate de liant	medie	înaltă	joasă
7	Culoare	gri pînă la roz	gri pînă la alb	albă
8	Strălucirea	joasă	variabilă	înaltă
9	Puterea de îngroșare	înaltă	înaltă	joasă
10	Efectul electroliților	mic sau de loc	floculează	floculează

2. Obținerea argilelor oleofile

2.1. *Oleofilizarea în sistem apos*

Argilele oleofile se obțin prin reacții de schimb ionic între argila sodică, care posedă mare capacitate de schimb, și sărurile de oniu, conform ecuației următoare:

$$\text{Bentonită}^- Na^+ + [R-NH_3]^+Cl^- \rightleftharpoons \text{Bentonită}^-[NH_3R]^+ + Na^+Cl^- \text{ unde } R = C_{14}H_{29}.$$

Așa după cum reiese din reacție, cationii anorganici sînt relativ ușor înlocuiți de către ionul pozitiv al sării organice, și ca rezultat al acestei reacții de schimb se formează o legătură electrovalentă între atomul de azot al cationului oniu și anionul argilos. Insolubilitatea bentonitei-oniu face ca echilibrul să fie mult deplasat spre dreapta, făcînd posibilă și separarea prin spălare a sărurilor solubile în apă. Lanțul hidrocarbonat al cationului este reținut, la rîndul său, la suprafața bentonitei prin forțe Van der Vaals [2]. Studiul cu raze X efectuat pe argilele gelice pentru 50% umiditate relativă arată o distanță între pachete în direcția axei c de 9 Å, micșorarea datorîndu-se intercalării între straturi a lanțului aminic.

Proprietățile suspensiilor de argilă oleofilă, respectiv capacitatea de dispersie în motorină, depind atît de structura argilei, cît și de natura compusului organic folosit, precum și de lungimea lanțului hidrocarbonat.

Compușii cu azot care pot reacționa cu argilele sînt săruri ale aminelor alifatice, ciclice aromatice și heterociclice, aminelor primare, secundare și terțiare, poliamine, compuși cuaternari de amoniu și alți compuși monovalenți și polivalenți de oniu [9].

Dau rezultate bune și amidoaminele, preferate fiind cele rezultate din reacția dintre poliaminele policiclice și acizii grași avînd 10—20 atomi de carbon în moleculă sau între poliamine polietilenice cu masă moleculară variind între 220 și 450 și amidizate în proporție de 40% cu acizi grași avînd 10—18 atomi de carbon în moleculă [10].

Procesul de oleofilizare poate decurge astfel: se formează o suspensie apoasă de argilă cu înaltă capacitate de schimb, care se acidulează cu un acid mineral, de exemplu acidul fosforic, cantitatea de acid fiind aproximativ egală cu capacitatea de schimb a argilei, exprimată în mechiv · g/100 g argilă, și anume 4—12% acid, față de argilă, pentru transformarea argilei naturale în argilă H. Suspensia se modifică apoi cu 50—75% gr amină oleofilă și amestecul astfel format se pulverizează și se evaporă apa pentru a se obține un produs cu un conținut de 2,5—25% apă. Separat, se dispersează o amină oleofilă într-un mediu uleios, și ulterior se omogenizează cu argila modificată la o temperatură mai mare decît punctul de fierbere al apei, formîndu-se un compus uleios îngroșat, cu un conținut de 0,02—0,5% apă, care este utilizat ulterior ca agent de îngroșare pentru unii lubrifianți. Există și alte căi de obținere a argilelor oleofile, care comportă următoarele faze: suspendarea argilei în apă, acidizarea suspensiei, adăugarea tensidei cationice, filtrarea suspensiei, uscarea precipitatului obținut și măcinarea produsului rezultat [11], rezultînd o pulbere fină, cu multiple posibilități de utilizare.

La prelucrările menționate se pretează bine bentonita de Wyoming, S.U.A. Studii mai amănunțite privind oleofilizarea atapulgitului au fost efectuate de Ovcearenko și colaboratorii [12]. În aceste studii, s-a ținut seama de alegerea celor mai eficienți compuși organici, precum și a celor mai indicate argile, urmărindu-se și stabilirea tehnologiei de lucru, pentru a conferi argilelor proprietățile dorite. S-au ales astfel bentonitele „Askanghel" și „Gumbrin", iar în calitate de substanțe hidrofobe s-au folosit GIPH 37, alkamon-OS-2 (clorura de dodecilpolioxietilenpiridinium), $\left[C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_n—N\langle\bigcirc\rangle\right]^+Cl^-$ și clorura de dimetilalchilbenzilamoniu.

Pentru caracterizarea gradului de oleofilie al argilelor după tratare cu sărurile organice, s-a folosit metoda determinării volumului de sedimentare în solvenți organici (motorină și solvent nafta). Rezultatele au arătat că afinitatea cea mai mare față de mediile organice o prezintă argila de Askanghel tratată cu clorură de dimetilalchilbenzilamoniu.

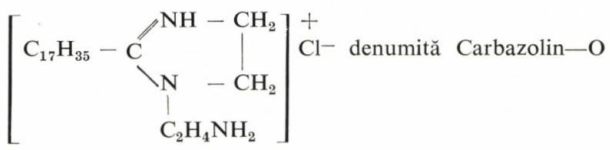
2.2. *Mecanismul oleofilizării*

Studiul reacției argilelor cu substanța organică prezintă o mare importanță teoretică pentru clarificarea mecanismului de hidrofobizare, precum și a structurii de rezistență a acestora.

S-a constatat că prin reacția montmorilonitului cu amine grase se formează complecși stabili în petrol, iar stabilitatea crește pe măsura creșterii cationului organic [13—18].

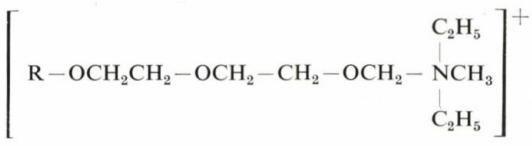
De asemenea s-au făcut studii privind posibilitatea obținerii complecșilor oleofili pornind de la atapulgit. Pentru experiență, s-a folosit o suspensie apoasă de 1—3% atapulgit, iar soluțiile sărurilor aminelor utilizate au fost, de asemenea, suficient de diluate, sub C.C.M.

Pentru studiul influenței radicalilor și a ramificării restului hidrocarbonat al sărurilor cuaternare de amoniu asupra schimbului de ioni au fost alese următoarele substanțe: iodură de tetraetilamoniu, $[(C_2H_5)_4N]^+I^-$, acetat de octadecilamoniu $[C_{18}H_{37}NH_3]^+ CH_3COO^-$, sarea cuaternară de imidazol



denumită Carbazolin—O

și alkamon OS—2, amestec de sare cuaternară a eterului dietilamino-metildiglicolic al alcoolilor grași:



$C_6H_5SO_3^-$ în care $R = C_{16}H_{33} - C_{18}H_{37}$

Toate aceste substanțe sînt destul de solubile în apă.

Experimentele au arătat că lungimea lanțului hidrocarbonat are o influență hotărîtoare asupra proprietăților argilelor oleofile, indicat fiind ca acesta să prezinte cel puțin 10 atomi de carbon.

Prin măsurarea volumului de sedimentare se pot face aprecieri calitative asupra modificării hidrofiliei suspensiilor bentonitice.

Montmorilonitul este cu atît mai bine hidrofobizat cu cît volumul de sedimentare în produse organice este mai mare, și aceasta corespunde saturării totale a capacității de schimb a montmorilonitului cu ionul organic.

Prin mărirea cantității de cationi organici adăugați peste capacitatea de schimb a bentonitei, volumul de sedimentare scade. Acest fenomen ar avea loc ca urmare a faptului că pe suprafața argilei se depune un strat de molecule organice care o hidrofobizează și duce la coagularea acestuia.

Alți autori, Gudovici, Uskovia [19,20] au scos în evidență unele neconcordanțe între capacitatea de schimb a montmorilonitelor și cantitatea optimă de substanță organică folosită, arătînd că cele mai bune volume de sedimentare nu corespund totuși înlocuirii totale a cationilor anorganici de schimb cu cationi organici. Acest fapt se poate explica prin aceea că centrii schimbători de pe suprafața bentonitei sînt parțial acoperiți de moleculele organice cu radical lung.

Datorită structurii sale fibroase și prezenței unor canale asemănătoare zeoliților, caracterul schimbului ionic pentru atapulgit poate fi altul, astfel că numai după volumul de sedimentare nu se pot trage întotdeauna concluzii juste cu privire la hidrofobizarea suprafeței. Experiențele au arătat faptul că cele mai mari volume de sedimentare pentru atapulgit corespund diferitelor cantități și calități de săruri cuaternare de amoniu ce se adaugă. Aceste cantități nu corespund, totuși, cantităților necesare pentru acoperirea integrală a capacității de schimb a atapulgitului. Pe măsura creșterii cantității de amină adăugată, volumul și aspectul precipitatului se schimbă. Volumele cele mai mari de sediment se obțin la adăugarea de 7,2 meV alkamon OS-2, 10 meV carbazolin-O și 2 meV acetat de octadecilamină, toate raportate la 100 g argilă. Cel mai mare maxim se obține cu carbazolin-O.

Influența anionilor asupra hidrofiliei s-a elucidat prin determinări ale căldurii de udare a probelor oleofilizate, spălate și nespălate, și s-a constatat că mostrele spălate de anioni au călduri de udare mai ridicate decît celelalte. Avînd o comportare diferită, operația de spălare trebuie luată în considerare pentru compararea rezultatelor diferiților autori.

Din cele prezentate rezultă că montmorilonitul, pe măsura saturării cu substanțe organice, se hidrofobizează tot mai mult, maximul fiind atins la saturare totală, pe cînd atapulgitul se comportă altfel, și anume, peste o anumită limită de saturare își mărește din nou capacitatea hidrofilă, deși neesențial. Această comportare a atapulgitului se poate explica prin faptul că parțial catenele alifatice pătrund în canalele acestuia, ceea ce duce la distrugerea locală a structurii, mărește suprafața specifică, și deci, creșterea capacității hidrofile.

Pentru studierea mai profundă a mecanismului oleofilizării s-au realizat izotermele adsorbției vaporilor de apă pe eșantioane oleofilizate și naturale, constatîndu-se, după cum era de așteptat, că mostrele modificate au o capacitate mai mică de adsorbție a vaporilor de apă.

Din analiza acestor izoterme se trag următoarele concluzii: se poate obține aceeași hidrofobizare cu diferiți agenți organici cu catenă hidrocarbonată de aceeași mărime, dar în concentrații diferite; atapulgitul tratat cu acetat de octadecilamină în concentrație de 20 meV/100 g argilă este mai hidrofob decît cel tratat cu 40 meV/100 g argilă din aceeași substanță organică. La aceste mostre, izotermele au o formă convexă, fenomen ce se explică prin aceea că pe suprafața argilei există încă grupe hidrofile.

În privința eșantioanelor de montmorilonit, izotermele sînt mai aplatizate, adsorbind o cantitate mult mai mică de apă.

Diferența de comportare între cele două minerale se poate explica prin faptul că adsorbția aminelor la atapulgit are loc, îndeosebi, la colțuri și pe muchiile cristalului, unde se găsesc centri activi, și numai parțial în canalele zeolitice, și nu hidrofobizează complet masa argiloasă. Spre deosebire de acesta, la montmorilonit adsorbția are loc în principal pe suprafețele netede, umplînd spațiile interstițiale.

În ceea ce privește hidrofobizarea atapulgitului cu cationi organici cu catenă scurtă, cum ar fi iodura de tetraetilamoniu, s-a constatat că este nevoie de 9 ori mai multă sare decît capacitatea de schimb totală.

Avînd în vedere că atapulgitul nu poate fi hidrofobizat complet cu săruri organice cu catenă lungă, precum și imposibilitatea atingerii hidrofobizării cu cationi cu catenă scurtă chiar la concentrații mari,

se poate aprecia că la atapulgit oleofilizarea este legată de specificul structurii sale cristaline.

Această structură este în funcție de canalele zeolitice cu suprafață specifică mare. Împiedicarea sterică nu permite oleofilizarea suprafeței interioare, ceea ce face imposibilă obținerea unui material perfect hidrofob pornind de la atapulgit.

2.3. *Oleofilizarea directă a argilelor*

Pe lîngă metodele descrise de oleofilizare prin suspendare în apă a argilelor și de tratare a acestor suspensii cu agenți oleofilizanți, unii autori au arătat că această operație poate decurge și în alte condiții.

Astfel, un brevet [21] arată că pentru pregătirea unui fluid cu bază produs petrolier cu bune proprietăți de filtrare, cu tixotropie ridicată, cu stabilitate termică ridicată, se poate utiliza argilă de askanghel dispersată direct în motorină cu ajutorul unei substanțe hidrofobizante, de exemplu octadecilamina.

Fluidul de foraj conține 20% argilă, 5% față de greutatea argilei un agent de hidrofobizare (octadecilamină, alkamon OS-2), restul fiind motorină.

Un alt brevet [11] descrie posibilitatea de obținere a unei serii de materiale emulsionabile concentrate, care pot fi amestecate cu produse petroliere și care pot să dea un fluid de foraj cu proprietăți reologice dorite. Autorii au găsit cu un amestec de tensidă cationică (sare cuaternară de amoniu) cu atapulgit, potrivit pentru fabricarea de emulsii inverse, se poate prepara amestecînd cele două componente foarte intim, evitînd astfel treptele obișnuite de preparare a argilelor organofile. Se prepară astfel un material concentrat sub formă de pudră conținînd tensida cationică adsorbită pe atapulgit și oxid de magneziu, denumit concentrat B, cu următoarea compoziție:

— sare cuaternară de amoniu	7—8%*
— atapulgit	15%
— oxid de magneziu	77%

Sarea cuaternară utilizată derivă de la o amină grasă cu 8—18 atomi de carbon, provenită de la acizi grași, cum ar fi clorura de palmitiltrimetilamoniu, clorura de distearilamoniu, clorura de oleil-linoleildimetilamoniu etc.

Obținerea concentratului menționat, pentru a se produce o pulbere fină, se face mai bine prin amestecare în moara cu bile sau în alt aparat capabil să amestece bine materialul. Acest concentrat B este unul dintre componenții emulsiei inverse.

Alți autori [22] arată că drept material de hidrofobizare pot fi utilizați și alți compuși cu azot, și anume N-alchilhumați de amoniu, care se pot prepara prin reacția dintre acidul humic și un compus de alchilamoniu în forma sa bazică.

Această oleofilizare directă este posibilă numai la atapulgit cu structură fibroasă, la care adsorbția substanței organice are loc mai mult pe la muchiile active și pe la colțurile cristalelor, și nu este posibil la montmorilonit, la care oleofilizarea are loc prin pătrunderea moleculelor de substanță organică în spațiile interstițiale ale structurii cristaline.

Studii în acest domeniu au mai efectuat și alți autori [23—29].

Concluzii

Deoarece afirmațiile diferiților autori nu concordă în toate cazurile, în procesul oleofilizării trebuie să se țină seamă de următoarele:

— alegerea suportului anorganic;

— alegerea agentului de oleofilizare;

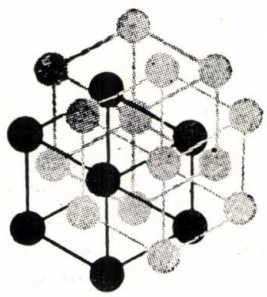
— alegerea condițiilor de lucru adecvate pentru fiecare oleofilizare.

În funcție de cele arătate se obțin diverse tipuri de argile oleofile, cu anumite proprietăți specifice, necesare utilizării lor într-un scop sau în altul, după cum rezultă din recomandările făcute de autorii cercetărilor respective.

* soluție 50% în alcool izopropilic

Bibliografie

1. Rogers, W., Compoziția și proprietățile fluidelor de foraj, București, Ed. Tehnică, 1969.
2. * * * Bentone gelants, Prospect al firmei Berk London.
3. Tiscenko, D. V. și Smetana, S. S., J. Prikl. Him. **38**, nr. 11, 1965, p. 2549.
4. Rivier, A., Bull. Soc. Franc. Ceram, nr. 13, 1951, p. 2.
5. Solacolu, S., Chimia fizică a silicaților tehnici, București, Ed. Tehnică, 1968.
6. Narai Szabo, I. Neorganiceskaia Cristalochimia, Academiai Kiadó, Budapest, 1969.
7. Rivier, A. și Munier, P., Contribution a l'étude des argiles utilisees en ceramique, Publications du Centre National D'études et Recherches Ceramique Pl 1946.
8. Rivier, A. Bull. Soc. Franc. Ceram. nr. 18, 1953, p. 12.
9. Simpson, J. P., JC-J Petroleum Technology, dec. 1961, p. 1177—1183.
10. * * * Brevet S.U.A. nr. 3210274, 1965.
11. * * * Brevet S.U.A. nr. 3127343, mart. 1964.
12. Ovcearenko, F. D., ș.a. Kolloidnaia himia palîgorskita, Izd. Acad. Nauk, Kiev, 1963.
13. Litovcenko, A. S., Kolloid. J., 36, nr. 3, 1974, p. 576.
14. Ovcearenko, F. D. ș.a. Ukr. Khim. Zh. URSS, **35**, nr. 1, 1969, p. 80—84.
15. Litvinenko, E. E., Flotația Rastvorim ukr. solei, 1971, nr. 1, p. 39.
16. Grim, R., Mineraloghia glin, I.L. 1959.
17. Mihaliuk, R. V. Isledovanie organofilnîh bentonitov, Avtoref. diss. izd-vo AN URSS, 1958.
18. Mihaliuk, R. V. și Kirilenko, O. D., Prirodnîe mineralnie sorbentî, Izd. Akad. Nauk URSS, 1959.
19. Ovcearenko, N. V. și Gudovici, N. V., Bentonitovîe glinî Ucrainî, Izd. AN URSS 1960.
20. Uskovia, Usco va E.T., Kol. J, 24, 1961, p. 469.
21. * * * Brevet U.R.S.S. nr. 256687 noiemb. 1969.
22. * * * Brevet S.U.A. nr. 3281458, oct. 1966.
23. Linwood, W. H. și Schwint, I. A., Ind. Eng. Chem. **59**, 9, sept. 1967, p. 58—69.
24. * * * Brevet Franța 970721, 1951.
25. Sanchez, M. și Hidalgo, S., Proc. int. Clay, Conf. Madrid, 1972, p. 321.
26. Van Assche, Proc. int. Clay, Conf. Madrid, 1972, p. 605.
27. Takjieva, D. A. Fiz. him. Svoistva nekot. prin. min. sorb. Vzb. 1973.
28. Myazawa, Nobuo, Ito, Toru, Imono, **46**, nr. 3, 1974, p. 185.
29. Jordan, J. W., J. Phys. Colloid. Chem., **53**, 1949, p. 294.



ALFRED SZABO
DANIELA POPOVICI

Analiza de fază a catalizatorilor $MoO_3 - Fe_2O_3$ prin spectroscopia în I.R.

D.C. 543.422.4:66.097.3

A study of the phase composition of the catalysts belonging to the molybdenum oxide-iron oxide system by IR spectroscopy allowed to reveal in the chemical combinations existing in catalysts of a different chemical composition two types of metal-oxigen bonds. On this basis, is possible to explain the different activity of the catalysts as a function of the chemical composition, in the oxidation process.

Utilizarea spectroscopiei în I.R. în cataliza eterogenă, în sensul studiului structurii, al compoziției de fază și al determinării unor specii adsorbite pe suprafața catalizatorilor solizi, a dus la rezultate deosebit de importante.

Cu ajutorul spectroscopiei în I.R., în combinațiile oxigenate ale molibdenului hexavalent au fost puse în evidență două posibilități de existență a ionului Mo^{6+}, tetra și hexacoordinat, prin înconjurarea sa cu patru și, respectiv, șase atomi de oxigen. În sărurile normale ale acidului molibdenic, atomul de molibden se găsește sub forma tetracoordinată [1,2], oscilațiile tetraedrului (MoO_4), după mai mulți autori [3—5], apar în domeniul 810—840 cm^{-1} ca benzi intense și în domeniul 900—910 cm^{-1} ca benzi slabe. În heteropoliacizii având anionul de forma $[X(Mo_{12}O_{40})]$, unde X poate fi fosfor, siliciu, arsen, titan sau fier, fiecare atom de molibden este situat aproximativ în centrul unui grup de șase atomi de oxigen, care ocupă vîrfurile unui octaedru deformat [4—6]. Aceeași coordinare se întîlnește și în cazul trioxidului de molibden, care formează, însă, o rețea rombică alcătuită din octaedrii puternic deformați [1,2,7]. După spectrele acestei combinații, în literatura de specialitate [8,9] se consideră domeniul din jurul a 1 000 cm^{-1}, caracteristic pentru oscilațiile octaedrului (MoO_6).

Partea experimentală

În această lucrare s-au studiat catalizatorii aparținînd sistemului binar MoO_3—Fe_2O_3 și ternar MoO_3— Fe_2O_3—oxid adaus (tabelele 1 și 2).

Metoda de preparare, precum și studiul legat de activitatea acestor catalizatori fac obiectul unor lucrări anterioare [10—12].

Pentru determinările efectuate, autorii au utilizat un spectrofotometru UR-20 Carl Zeiss-Jena. Măsurătorile au fost făcute în pastilă de bromură de potasiu (concentrație 2 mg catalizator/800 mg bromură de potasiu).

Rezultate și discuții

Din spectrele în I.R. obținute pentru catalizatorii luați în studiu se pot observa o serie de modificații

Tabelul 1

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A CATALIZATORILOR BINARI MoO_3 — Fe_2O_3 OBȚINUȚI PRIN METODELE DE COPRECIPITARE ȘI MECANOTOPOCHIMICĂ

Nr. cat.	R = Mo/Fe	MoO_3, %	Fe_2O_3, %
1	0,84	60,30	39,70
2	1,50	72,97	27,03
3	1,90	77,13	22,87
4	2,06	78,73	21,27
5	2,30	80,74	19,26
6	2,40	81,14	18,86
7	3,27*	85,48	14,52
8	4,00	87,80	12,20
9	6,00	90,74	9,26

* catalizatorul de bază utilizat pentru obținerea catalizatorilor ternari

Tabelul 2

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A CATALIZATORILOR TERNAR OBȚINUȚI PRIN IMPREGNARE

Nr. cat.	0,095 moli oxid / 1 mol oxid de Mo	MoO_3, %	Fe_2O_3, %	Adaos oxid, %
10	Vanadiu	77,50	13,10	9,40
11	Mangan	82,20	13,95	3,85
12	Cobalt	82,16	13,80	4,04
13	Nichel	82,16	13,80	4,04
14	Cupru	82,10	13,62	4,28
15	Zinc	81,93	13,70	4,37
16	Bismut	67,71	11,50	20,79

ale benzilor de absorbție, în funcție de compoziția chimică a catalizatorilor.

În cazul catalizatorilor MoO_3—Fe_2O_3 (fig. 1), prin faptul că în spectrul catalizatorului 2 lipsește banda de absorbție caracteristică vibrației octaedrului (MoO_6) și se observă o bandă intensă la 845 cm^{-1}, se trage concluzia că, în această probă, molibdenul se găsește coordinat tetraedric. Dacă se utilizează rezultatele obținute din studiile de raze X și analiză termodiferențială [13], rezultă că în acest caz banda de

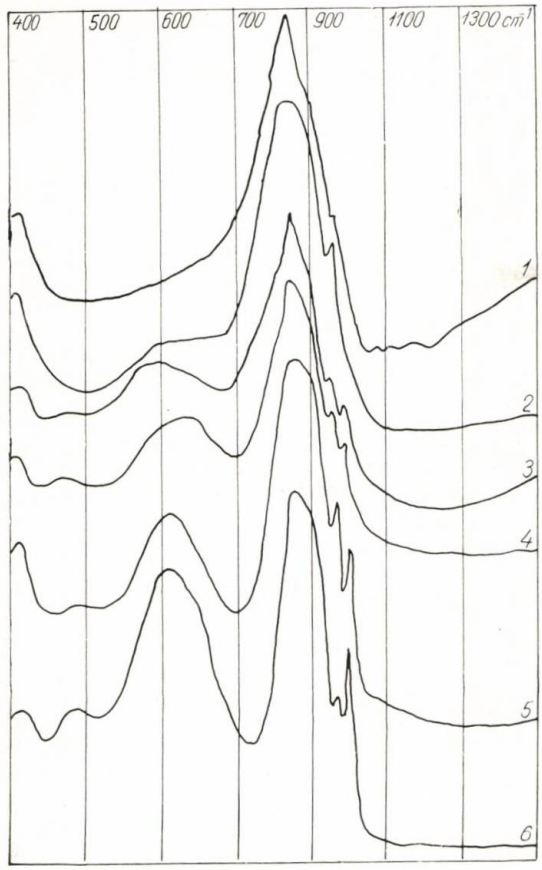


Fig. 1. Spectre în I.R. ale catalizatorilor:
1 — catalizator 1; *2* — catalizator 2; *3* — catalizator 3; *4* — catalizator 5; *5* — catalizator 8, *6* — catalizator 9.

absorbție amintită corespunde molibdatului normal de fier.

În catalizatorii MoO_3—Fe_2O_3 care conțin un exces de oxid de fier față de catalizatorul 2 (conținut echimolecular de oxizi), tot molibdenul se găsește în coordinare tetraedrică (MoO_4), în timp ce în probele cu exces de trioxid de molibden se observă benzi caracteristice atît pentru tetraedrii (MoO_4), cît și pentru octaedrii (MoO_6). Dacă se urmărește spectrul în I.R. al probei de catalizator cu raportul atomic $R=3{,}27$, uscată la 110°C și necalcinată (fig. 2) se observă că prezintă benzi difuze, dar nu cu mult diferite față de cele din spectrul în I.R. al aceluiași catalizator, dar calcinat la 420°C.

În timp ce pentru catalizatorul calcinat, pe baza rezultatelor obținute prin studii de raze X [14], se poate afirma cu certitudine existența molibdatului normal de fier și a trioxidului de molibden, în cazul probei uscate, care este amorfă, nu se mai poate face aceeași afirmație. Cu toate că banda de absorbție caracteristică vibrației tetraedrului (MoO_4) este puțin deplasată, ea se încadrează în limitele date pentru atestarea ei [8,9], deci se poate trage concluzia că în proba uscată există, probabil, atît molibdat normal de fier amorf, cît și alți compuși care conțin tetraedrul (MoO_4). Nu același lucru se poate spune despre faza care conține octaedrul (MoO_6), a cărui bandă I.R. există și în proba uscată. Această bandă poate fi atribuită atît trioxidului de molibden, cît și unor polimolibdați, heteropoliacizi sau sărurilor lor de fier. Din această cauză, în afara molibdatului normal de fier care corespunde benzii I.R. caracteristice pentru vibrația tetraedrului (MoO_4), asupra restului de faze existente în proba uscată, se poate spune doar că în aceasta pot exista una, mai multe sau toate combinațiile în a căror moleculă există octaedrul (MoO_6). La prepararea prin coprecipitare a catalizatorilor cu o compoziție chimică diferită de cea a molibdatului normal de fier se formează combinații chimice complicate, însă în stare amorfă. Prin calcinarea acestor probe la 420°C, aceste combinații duc la formarea molibdatului normal de fier și a fazei de oxid de fier sau trioxid de molibden, în funcție de componentul existent în exces.

Pentru a se verifica aceste afirmații, autorii au înregistrat spectrele trioxidului de molibden pur și ale heptamolibdatului de amoniu. În primul caz s-au obținut benzi caracteristice numai pentru octaedrul (MoO_6), iar în al doilea caz, atît pentru octaedrul (MoO_6), cît și pentru tetraedrul (MoO_4) (fig. 2). Este cunoscut din literatura de specialitate că în heptamolibdatul de amoniu (materia primă utilizată de autori la prepararea catalizatorilor) molibdenul conținut în ionul $(Mo_7O_{24})^{6-}$ este hexacoordinat ca

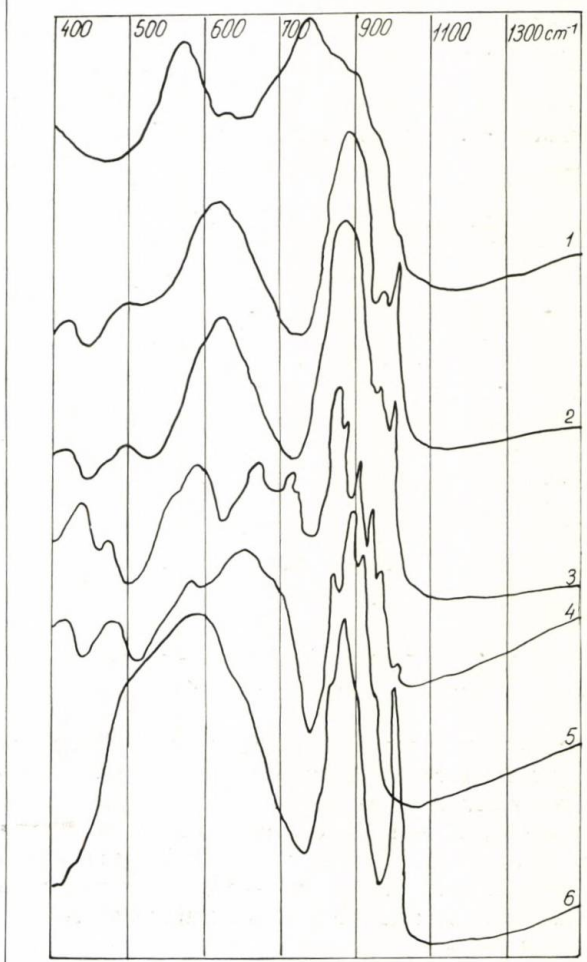


Fig. 2. Spectre în I.R. ale catalizatorilor:
1 — catalizator 7 uscat la 110°C; *2* — catalizator 7 calcinat la 420°C; *3* — catalizator 14; *4* — catalizator 16; *5* — heptamolibdat de amoniu; *6* — trioxid de molibden.

și în trioxidul de molibden [2], compusul în care molibdenul este hexacoordinat fiind faza predominantă. În acest compus, însă, ionul $(Mo_7O_{24})^{6-}$ este în echilibru cu ionul $(MoO_4)^{2-}$ în care molibdenul este tetracoordinat [2,15], fapt care poate duce preferențial la formarea molibdaților normali, ca în cazul molibdatului normal de fier [8].

Din analizarea spectrelor în I.R. prezentate de catalizatorii binari, se poate trage concluzia că în ceea ce privește compoziția de fază a catalizatorilor MoO_3—Fe_2O_3 obținuți prin coprecipitare [10,11] și prin metoda mecanotopochimică [12], ea este aceeași, dacă compoziția chimică a catalizatorilor este identică.

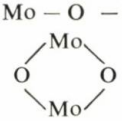
În ceea ce privește compoziția de fază a catalizatorilor MoO_3—Fe_2O_3 care conțin adaosuri de oxizi metalici (fig. 2), se poate presupune formarea molibdaților oxizilor respectivi, prin micșorarea excesului de trioxid de molibden din catalizatorul de bază. Molibdații adaosurilor conțin molibdenul tetracoordinat, cu excepția molibdatului de cobalt și a molibdatului de nichel, în care molibdenul este hexacoordinat [9], și a compusului oxigenat al molibdenului cu vanadiu $Mo_6V_9O_{40}$, în care molibdenul este atît tetracoordinat, cît și hexacoordinat [16]. Pentru identificarea fazelor în sistemele ternare numai pe baza rezultatelor obținute din studii de spectroscopie în infraroșu, au fost întîmpinate greutăți, deoarece benzile molibdaților nou formați se suprapun peste benzile mai intense ale catalizatorului de bază. Din acest motiv, din spectrele în I.R. ale catalizatorilor ternari nu pot fi trase concluzii sigure fără utilizarea spectroscopiei de raze X și a analizei termodiferențiale.

Este cunoscut că în cazul oxizilor metalici simpli și micști prezența în spectrul în I.R. a unei benzi de absorbție între 900 și 1 000 cm^{-1} se poate atribui unei legături metal — oxigen cu caracter de dublă legătură [17—19]. Concluziile la care ajunge C l a r c k [20] din studiul unor molibdați diferiți este că legătura metal — oxigen cu caracter de dublă legătură în astfel de compuși este legătura molibden — oxigen. În compușii oxigenați ai molibdenului există, însă, două tipuri de legături molibden — oxigen, de reactivități foarte diferite [21], una care conține oxigenul marginal (tipul A) și alta (tipul B) care conține oxigenul de punte între doi atomi de molibden:

A. Mo = O

B. Mo — O — Mo

Mo — O — Me



sau un atom de molibden și un atom al altui metal în cazul molibdaților. Benzi I.R. caracteristice vibrațiilor acestor legături de punte apar în domeniul mai extins, 650—1 000 cm^{-1} [9,21].

Dacă între 900 și 1 000 cm^{-1} benzile I.R. se datoresc vibrației legăturii molibden — oxigen cu caracter de dublă legătură, această legătură trebuie să conțină oxigenul marginal, nu cel de punte, ceea ce este confirmat și în literatura de specialitate [9,21].

De exemplu, în catalizatorii cu un conținut mare de trioxid de molibden, banda I.R. de la 940 cm^{-1} corespunde octaedrului (MoO_6) cu doi oxigeni marginali pentru un atom de molibden. Prezența în spectrul I.R. al unor catalizatori MoO_3—Fe_2O_3 a unei benzi de absorbție la 845—850 cm^{-1} indică prezența a trei oxigeni marginali pentru un atom de molibden [9].

Datele existente în literatura de specialitate [9,17,21] confirmă necesitatea existenței unei legături molibden—oxigen cu caracter de dublă legătură pentru ca un catalizator să posede activitate în reacția de oxidare. În unele cazuri, în funcție de natura compusului oxigenat al molibdenului cercetat, benzile I.R. caracteristice acestor legături molibden—oxigen marginal se deplasează spre frecvențe mai mici. Acest fapt a fost dovedit de mai mulți autori [9,21,22], care au arătat că apariția unei benzi la 980 cm^{-1} corespunde existenței unui oxigen marginal, pe cînd o bandă I.R. la 840 și 810 cm^{-1} corespunde la 3 și, respectiv, 4 oxigeni marginali.

Pe această bază și luînd în considerație studiile de activitate efectuate de autori [10,11], se poate considera că molibdații care prezintă benzi I.R. între 810 și 850 cm^{-1} sînt mai activi decît cei care prezintă benzi I.R. la frecvențe mai ridicate.

Concluzii

Din studiul compoziției de fază a catalizatorilor, bazat pe determinări în I.R., s-au putut pune în evidență două tipuri de legături Mo — O în catalizatorii studiați. Reactivitatea acestora prezintă diferențe marcante în funcție de tipul de legătură. Activitatea catalitică se poate atribui legăturii marginale care are un caracter parțial nesaturat. Aceste tipuri diferite de legături Mo—O caracterizează centrii activi ai solidului, iar reactivitatea lor diferită are implicații directe în formarea intermediarilor de adsorbție și în realizarea etapelor intermediare ale mecanismului de reacție oxido-reducător.

Bibliografie

1. C o t t o n, F. A. și W i l k i n s o n, G., Advanced Inorganic Chemistry John Whiley Publ. Co, 3rd. Ed. N.Y., London, Sydney. 1972, p. 944 și 724.
2. K i l e f f e r, D. H., L i n z, A. și P a u l i n g, L., Molybdenum Compounds Interscience Publ. Co, New York, 1952, p. 31—37.
3. M i l l e r, F. A. și W i l k i n s, C. H., Analyt. Chem. **24**, 1952, p. 1253R.
4. L a w s o n, K. E. Infrared Absorption of Inorganic Substances Reinhold Publ. Co, New York, 1961.
5. S i e b e r t, H. Anwendung der Schwingungspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Springer — Verlag, Berlin — Heidelberg, 1966.
6. K e g g i n, I. F., Proc. Roy. Soc. **144**, 1934, p. 75.
7. O r m o n t, B. F., Struktura Neorganiceskih Vescestv, Goshimizdat Moscova, Leningrad, 1950.
8. B o r e s k o v, G. K., K o l o v e r t n o v, G. D., K e f e l i, L. M., P l e a s o v a, L. M., K a r o k c i e v, L. G., M o s t i h i n, V. N., P o p o v, B. I., D z i s k o, V. A. și T a r a s o v a, D. V., Kinetika Kataliz, **7**, 1966, p. 144.
9. M i t c h e l, P. C. H. și T r i f i r o, F., J. Chem. Soc. 1970, p. 3183
10. P o p e s c u, A., S z a b o, A. și N i c o l e s c u, V. I., Rev. Chim. (București), **17**, 1966, p. 602.
11. P o p e s c u, A., S z a b o, A. și N i c o l e s c u, V. I., Analele Univ. Buc. Ser. St. Naturii-Chimie, **15**, nr. 2, 1966, p. 93.
12. N i c o l e s c u, V. I., P o p e s c u, A., S z a b o, A., F ă g ă r ă ș a n u, C., Ș e r b a n, S., L e v i n ț a, V. și M a r c u, A., Brevet R.S.R. 53284, 1970.
13. P o p e s c u, A., S e g a l, E., I o n e s c u, A. și S z a b o, A. Rev. Roumaine Chim. **14**, 1969, p. 79.
14. S z a b o, A., International Chem. Engn., **10**, 1970, p. 374.
15. A v e s t o n, J., A n a c k e r, E. W. și J o h n s o n, J. S., Inorg. Chem. **3**, 1964, p. 735.
16. M u n c h, R. H. și P i e r r o n, E. D., J. Catalysis **3**, 1964, p. 406.
17. T r i f i r o, F., C e n t o l a, P., P a s q u o n, I. și J i r u, P., Proc. Fourth. Internat. Congr. Catalysis, Moscova, 1968. Akad. Kiado Budapest 1971, **1**, p. 252.
18. W i l h e l m i, K. A., Acta Chem. Scand. **23**, 1969, p. 419.
19. J i r u, P., Chim. Ind., **52**, 1970, p. 128.
20. C l a r c k, G. M. D o y l e, W. P., Spectrochim. Acta, **22**, 1966, p. 1441.
21. M i t c h e l l, P. C. H., Proc. Conf. Chemistry and Uses of Molybdenum, 1973, Climax Molybdenum Co. London, 1974, p. 1.
22. M i t c h e l l, P. C. H. Quart. Rev. **20**, 1966, p. 103.

* * *

DOINA STĂNESCU
MARIANA PUȘCAȘIU
ANDREI BINDER
PAULA BOIAN
CONSTANTIN VLAICU

Prepararea, structura și proprietățile α-FeOOH și α-Fe_2O_3

D.C. 661.872.25

Some results are given concerning the preparation of several iron oxidic combinations and the study of their structure and properties by thermogravimetric and thermodifferential analysis, I.R. spectroscopy, roentgenographic analysis and electronic microscopy. A correlation has been found to exist between the preparation way of the ferric oxide α-Fe_2O_3 and its colour.

Această lucrare își propune cercetarea corelației existente între modul de preparare a unor oxizi de fier trivalent și structura și proprietățile acestora, în vederea stabilirii condițiilor de obținere a unor pigmenți utilizabili în email.

Pînă în prezent, cu toate că în literatura de specialitate există o mare preocupare în această direcție [1—13], nu s-a formulat un punct de vedere unanim adoptat privind dirijarea condițiilor de sinteză și de deshidratare termică pentru obținerea unor anumite forme morfologice și cristaline ale oxihidroxizilor și oxizilor de fier. Sînt citate foarte multe procedee pentru obținerea oxihidroxizilor și oxizilor de fier sintetici. O mare parte dintre ele se bazează pe precipitare și apoi oxidare, sau pe oxidare și apoi precipitare, sau pe oxidare și precipitare simultană, plecînd de la o sare solubilă de Fe^{2+} și folosind un hidroxid ca precipitant și aerul drept oxidant. Alte metode se bazează pe precipitarea [4—6,8,9,11,12] în soluții de săruri de Fe^{3+}, urmată de tratarea cu alcalii [4,9,11], în vederea obținerii oxihidroxidului de fier galben. Cel mai mult utilizate industrial sînt procedeele care se bazează pe oxidarea cu aer a soluțiilor de săruri de Fe^{2+} în prezența fierului metalic și hidroliză [1,3]. Oxihidroxidul feric galben obținut se deshidratează, prin calcinare, la oxid feric. Culoarea acestuia este în strictă dependență de condițiile de obținere, putînd varia de la roșu la brun și violet-negru [1,2].

În cele ce urmează vor fi redate rezultatele obținute de autori în prepararea oxihidroxidului și oxidului feric și cercetarea acestora prin analiza termo-gravimetrică și termo-diferențială, spectre de absorbție în I.R. spectre de difracție de raze X și microscopie electronică.

PARTEA EXPERIMENTALĂ ȘI INTERPRETAREA REZULTATELOR

Metode de preparare

Autorii s-au oprit asupra unor metode de precipitare cu sau fără oxidare concomitentă, precum și asupra unor metode bazate pe oxidare și precipitare concomitentă, în prezența fierului metalic, și hidroliză, sintetizînd, prin cîteva variante, pigmenți de oxid feric de diferite nuanțe.

I. *Procedeu bazat pe:* a) *precipitarea cu soluții bazice din soluții de săruri de* Fe^{3+} *sau* b) *de* Fe^{2+}, *prin precipitare și oxidare concomitentă*

În continuare autorii anticipează asupra rezultatelor obținute prin analiza *r*X și spectroscopie în I.R. și desemnează produsul galben obținut, ca α-FeOOH, iar produsul final obținut prin calcinarea acestuia, ca α-Fe_2O_3.

a. Precipitarea din soluție de $Fe(NO_3)_3$ cu soluție de NH_4OH, obținîndu-se drept intermediar un precipitat brun de oxid feric hidratat $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, care prin tratarea, la fierbere, timp de o oră, cu KOH 2N, urmată de filtrare, spălare și uscare la 50°C, dă oxihidroxidul α-FeOOH galben. Precipitatul brun, calcinat o oră la 800°C, se transformă în oxid feric α-Fe_2O_3 de culoare violet-închis, iar din oxihidroxidul galben rezultă, în aceleași condiții, α-Fe_2O_3 roșu. Prin tratarea precipitatului brun cu soluții de KOH de concentrații mai mici (10^{-1} și 10^{-2}N), se observă că, pe măsura scăderii concentrației, s-a obținut, după calcinare la 800°C, oxid de fier cu nuanțe de roșu mai închise. În cazul tratării cu soluții de NaOH, s-au obținut rezultate asemănătoare.

b. Precipitarea oxihidroxidului de fier galben din soluții diluate ($\sim 5\%$) de săruri de Fe^{2+} (sulfat, clorură), cu pH ~ 2, adăugînd treptat, la 70—80°C, timp de 7 ore, Na_2CO_3 10% sau NaOH 10%, sau NH_4OH 20% pînă la pH ~ 6, oxidînd concomitent cu aer și continuînd barbotarea încă 2—3 ore după adaosul de hidroxid, pentru a se asigura oxidarea totală a fierului bivalent.

Oxihidroxidul galben de α-FeOOH obținut, trece prin calcinare, timp de o oră, la 800°C, în α-Fe_2O_3 vișiniu. Prin tratarea oxihidroxidului galben, timp de o oră, la fierbere, cu soluție de KOH, NH_4OH sau NaOH 2N s-a obținut, după calcinare la 800°C, oxid de fier α-Fe_2O_3 roșu. Utilizînd soluțiile hidroxizilor amintiți, în concentrații de 10^{-2} și 10^{-1}N, s-au obținut tonuri de roșu intermediare între cele ale produselor rezultate prin tratare prealabilă cu hidroxizi de concentrație 2N și cele fără tratare.

II. *Procedeu bazat pe precipitare și oxidare concomitentă din soluții de săruri de* Fe^{2+} *în prezența fierului metalic și hidrolizare*

Precipitarea din sulfat feros 6—7% cu amoniac ~25% în prezență de tablă de fier a decurs în două etape. Prima etapă, efectuată la temperatura camerei, constă din formarea de germeni de oxihidroxid feric, prin adăugarea treptată la soluția de sulfat feros a soluției de NH_4OH, timp de 4—5 ore, sub barbotare de aer, pînă la $pH \sim 6$. În a doua etapă se adaugă tablă de fier (fără acoperire sau aliaj și bine degresată) și acid acetic concentrat pînă la $pH \sim 3$ și prin barbotare de aer timp de 30 de ore, la 70—80°C, se oxidează sulfatul feros, conținut încă de soluția-germen, la sulfat feric; acesta hidrolizează formînd α-FeOOH și H_2SO_4 care reacționează cu fierul metalic, dînd din nou sulfat feros. Avantajul procedeului prin hidroliză constă în consumul mic de hidroxid și sare de Fe^{2+}.

Oxihidroxidul feric galben α-FeOOH obținut trece prin calcinare, la 800°C, în oxidul α-Fe_2O_3 vișiniu. Prin tratare la fierbere, timp de o oră, cu KOH, NaOH sau NH_4OH de concentrații 10^{-2}, 10^{-1} sau 2N, urmată de filtrare și spălare, oxihidroxidul galben trece, după calcinare la 800°C, în oxid feric de culoare, respectiv roșu-vișiniu închis, roșu-vișiniu și roșu.

Analiza termică

Pentru a se lămuri modul de deshidratare și caracterul transformărilor care au loc în procesul de calcinare [2,10—16], s-au supus analizei termogravimetrice și termodiferențiale o serie de probe de oxihidroxid feric galben, α-FeOOH, preparate prin fiecare dintre variantele de sinteză descrise, precum și probe de oxid feric hidratat brun, $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$.

Analiza termică s-a efectuat cu un derivatograf Paulik-Erdely tip OD 102.

Independent de modul în care au fost sintetizate sau de tratarea ulterioară cu baze, toate probele de

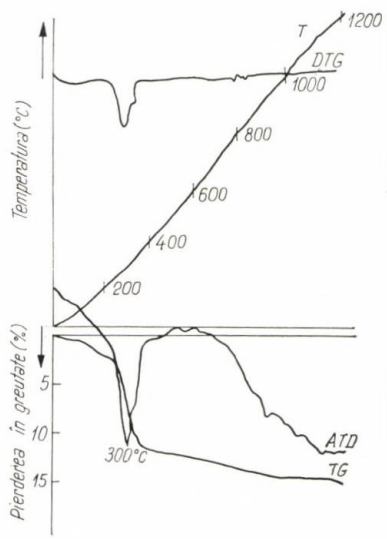


Fig. 1. Derivatograma pentru α-FeOOH.

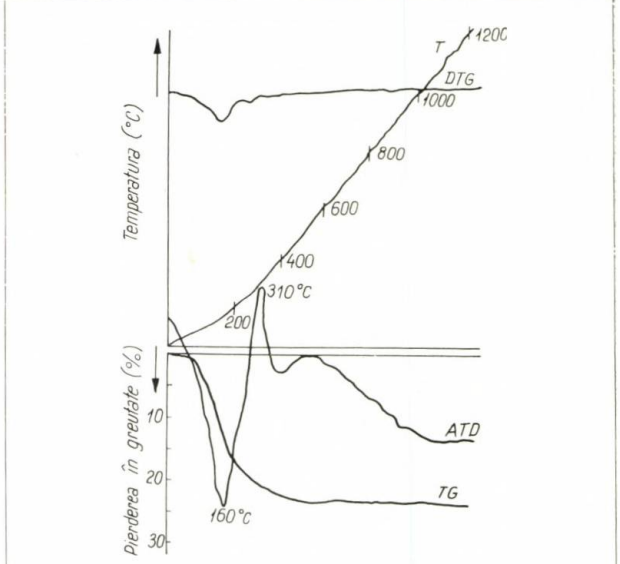


Fig. 2. Derivatograma pentru $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$.

oxihidroxid feric galben prezintă aceeași comportare față de temperatură, în domeniul cuprins între temperatura camerei și 1 200°C; În figura 1, se redă, pentru ilustrare, curba de analiză termogravimetrică (TG), derivata DTG, curba de analiză termodiferențială (ATD) și curba de temperatură T (gradient 6°C/min), înregistrate pentru o probă de oxihidroxid feric, obținut prin procedeul hidrolitic din $FeSO_4$, tablă de fier și NH_4OH. În curba TG se observă că scăderea în greutate, atribuită eliminării apei, are loc în trei etape: pînă la 240°C o scădere lentă (2,5%), între 240 și 350°C o scădere bruscă (8,9%), marcată în curba ATD prin efectul endotermic de la 300°C, urmată de un nou interval de scădere lentă (3%) pînă la 800°C.

Faptul că în curbele ATD nu există efect exotermic de cristalizare a oxizilor, deși prin calcinarea α-FeOOH la temperaturi mai mari decît 350°C se formează α-Fe_2O_3 (a vedea date în I.R. și rX), permite autorilor să presupună că descompunerea formei cristaline a oxihidroxidului și formarea oxidului cristalin α-Fe_2O_3 sînt în interdependență și merg paralel [12,15].

Scăderea foarte ușoară în greutate (0,5%) care se mai observă între 800 și 1 200°C se datorește începerii transformării α-Fe_2O_3 în Fe_3O_4[2].

În figura 2 se redă derivatograma pentru oxidul feric hidratat brun. Curba TG arată o pierdere accentuată în greutate (22,9%) pînă la 430°C, interval în care se înregistrează două efecte termice în curba ATD: un efect endotermic accentuat la 160°C, corespunzînd eliminării apei, și un efect exoterm la 310°C, corespunzînd cristalizării oxidului α-Fe_2O_3 (conform datelor în I.R. și raze X); pierderea mică în greutate (0,8%), care are loc după 430°C, se atribuie eliminării restului de apă adsorbită și începerii transformării α-Fe_2O_3 (de la 800°C) în Fe_3O_4.

Termograma oxidihroxidului feric galben, obținut din oxidul hidratat brun, arată aceleași transformări în funcție de temperatură, ca în cazul oxihidroxidului obținut direct prin precipitare, în variantele de sinteză amintite.

Spectre de absorbție în I.R.

S-au efectuat o serie de determinări spectroscopice în I.R. pentru diferite faze de deshidratare și transformare la calcinare a compușilor oxidici de fier, obținuți după variantele de sinteză descrise.

Spectrele de absorbție în I.R. au fost înregistrate cu un aparat U.R.10 Zeiss-Jena, folosindu-se pentru prepararea probelor tehnica pastilării în KBr.

Înregistrările au fost efectuate în domeniul 400—1 200 cm^{-1}, deoarece, după cum este cunoscut [10, 14, 17—19], în acest domeniu se manifestă caracteristicile structurale ale compușilor studiați.

Spectrele în I. R. redate în figura 3 au fost comparate cu spectrele unor oxihidroxizi binecunoscuți, α-FeOOH și γ-FeOOH [10,17] și al oxidului α-Fe_2O_3 [14,18]; spectrul în I.R. al α-FeOOH prezintă benzi de absorbție la 888 și 793 cm^{-1}, iar al γ-FeOOH prezintă benzi la 1 018 și 740 cm^{-1}, care pot fi atribuite vibrațiilor de deformare OH. Banda de la ~600 cm^{-1}, prezentă în spectrul în I.R. al α-FeOOH, variază între 610 și 643 cm^{-1}; deplasarea spre numere de undă mai mari este cu atît mai mare cu cît este mai mare gradul de cristalizare și de aceea, după unii autori [19], banda respectivă ar putea fi denumită „bandă de cristalizare". Spectrul în I.R. al α-Fe_2O_3 este caracterizat prin benzi largi prezentînd maxime la ~470 și ~560 cm^{-1}, corespunzătoare vibrațiilor legăturii Fe—O.

Din examinarea figurii 3 rezultă că proba *1* reprezintă un sistem chimic eterogen. Probele *2* și *3* sînt α-FeOOH, caracterizat în spectrul în I. R. prin benzi de absorbție la 635, 797, 892 cm^{-1} și, respectiv, 630, 800 și 898 cm^{-1}. Proba *4* este un amestec de α-FeOOH și γ-FeOOH prezentînd benzi de absorbție mai puțin intense la 800 și 892 cm^{-1} (αFeOOH) și benzi mai intense la 540, 745 și 1 020 cm^{-1} (γFeOOH). Produșii rezultați din probele *2,3* și *4* prin calcinarea acestora la 450 și 800 °C, adică după a doua și a treia treaptă de deshidratare indicată de analiza TG, sînt α-Fe_2O_3, spectrele în I R fiind caracterizate prin benzi de absorbție la 470 și 540 cm^{-1}; aceste spectre sînt similare celui corespunzător produsului α-Fe_2O_3 p.a. Merk.

Se menționează că spectrele de absorbție în I. R. ale produșilor obținuți din probele *2,3,4,* prin tratarea acestora cu soluții de hidroxid de potasiu, de sodiu sau de amoniu de diferite concentrații (2N,10^{-1} N, 10^{-2}N), urmată de uscare la 50°C sau calcinare fie la 450°C, fie la 800°C, sînt similare cu spectrele în I. R. ale acelorași probe netratate.

Analiza roentgenografică

Au fost efectuate o serie de măsurători de difracție de raze X pentru oxihidroxidul de fier galben, obținut după variantele de sinteză descrise anterior, deshidratat la 50, 450 și 800°C timp de o oră.

Temperaturile de deshidratare au fost astfel alese încît să fie în vecinătatea principalelor puncte de transformare indicate de analiza T.G. și analiza T.D.

Distanțele interreticulare corespunzătoare produselor deshidratate la 50°C sînt cuprinse în tabelul 1, iar ale produselor deshidratate la 450 și 800°C,

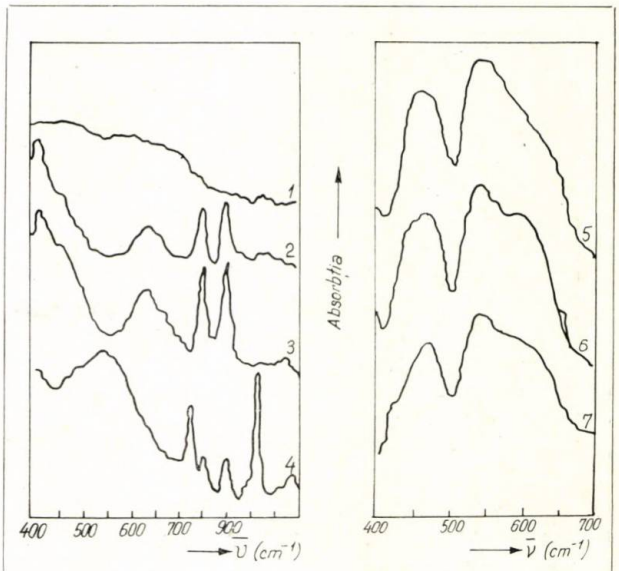


Fig. 3. Spectre de absorbție în I.R. ale oxihidroxidului feric și oxidului feric:

1 — oxidul feric hidratat, brun; *2* — oxihidroxidul feric, galben (obținut din oxidul feric hidratat brun), uscat la 50°C; *3* — oxihidroxidul feric galben (obținut prin hidroliză din soluție sulfurică), uscat la 50°C; *4* — oxihidroxidul feric (sintetizat din soluție clorhidrică) uscat la 50°C; *5* — probele *2, 3,* și *4,* calcinate la 450°C; *6* — idem, calcinate la 800°C; *7* — α-Fe_2O_3 p.a. Merck.

Tabelul 1

DISTANȚELE INTERRETICULARE ALE α-FeOOH USCAT LA 50°C

Nr.	h k l	α-FeOOH (netratat)		α-FeOOH (tratat în prealabil cu KOH 2N)		α-FeOOH [10]	
		d, Å	$I_{rel.}$	*d*, Å	$I_{rel.}$	*d*, Å	$I_{rel.}$
1	0 2 0	4,98	20	4,98	20	5,02	25
2	1 1 0	4,19	100	4,21	100	4,22	100
3	1 3 0	2,70	50	2,70	50	2,70	50
4	0 2 1	2,58	40	2,58	40	2,59	30
5	1 1 1	2,46	90	2,46	80	2,46	90
6	2 1 0	2,26	30	2,26	20	2,26	20
7	1 4 0	2,19	30	2,20	25	2,20	25
8	2 2 1	1,72	35	1,72	35	1,72	30
9	1 5 1	1,58	30	1,57	30	1,57	20
10	002—250	1,51	20	1,51	35	1,51	20
11	0 2 2	1,45	15	1,45	20	1,45	10

în tabelul 2. Compararea acestor valori cu cele din literatura de specialitate [10,13,20], pentru diferite specii de oxizi de fier, a arătat că produsul de deshidratare obținut la 50°C este α-FeOOH, cristalizat în sistemul ortorombic, iar produsul de deshidratare la 450 și 800°C este α-Fe_2O_3, cristalizat în sistemul romboedric, clasa ditrigonal scalenoedrică, grupa spațială D^6_{3d}; pentru α-Fe_2O_3 s-a găsit experimental: a = 5,43Å și α = 55°10′, în bună concordanță cu datele din literatura de specialitate [2].

Cele afirmate sînt valabile dacă sintezele au fost efectuate din soluții conținînd NO_3^- sau SO_4^{2-}; în cazul sintezei din soluție clorhidrică, produsul de deshidratare la 450 și 800°C îl constituie de asemenea α-Fe_2O_3, dar produsul de deshidratare la 50°C este un amestec de α-FeOOH și γ-FeOOH, după cum

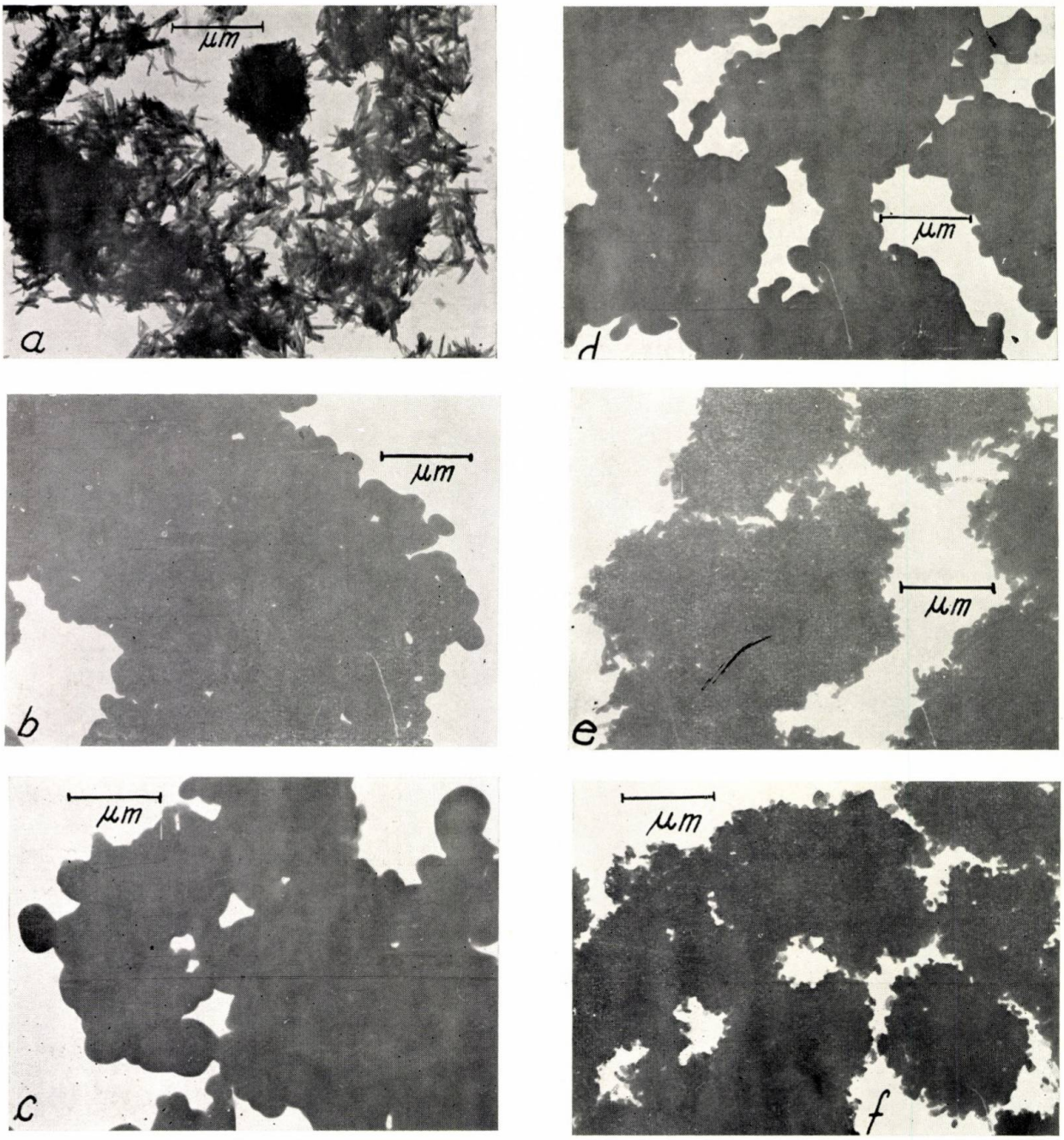


Fig. 4. Fotografii de microscopie electronică ale α-FeOOH și α-Fe_2O_3:
a — α-FeOOH (netratat) galben; *b* — α-Fe_2O_3 p.a. Merck, roșu-vișiniu închis; *c* — α-Fe_2O_3 (din α-FeOOH netratat, calc. 800°C) vișiniu; *d* — αFe_2O_3 (din α-FeOOH tratat cu KOH 10 N^{-2}, calc. 800°C), roșu-vișiniu închis; *e* — α-Fe_2O_3 (din α-FeOOH tratat cu KOH 10^{-1} N, calc. 800°C) roșu-vișiniu; *f* — α-Fe_2O_3 (din α-FeOOH tratat cu KOH 2N, calc. 800°C) roșu.

rezultă și din spectrele în I.R. și din datele din literatură [1].

Din examinarea tabelelor se mai constată că tratarea probelor înainte de uscare la 50°C, respectiv calcinare la 450 și 800°C, cu soluție de KOH 2N, nu a avut practic nici o influență asupra difractogramelor de raze X.

Rezultate similare au fost obținute și în cazul probelor tratate cu soluții de KOH de concentrații mai mici (10^{-1}N sau 10^{-2}N) și cu soluții de NaOH sau NH_4OH de aceleași concentrații. Intensitățile relative sînt ceva diferite față de cele ale probelor-standard, fapt care se poate datora specificului aparaturii de măsurat.

Măsurătorile de difracție de raze X au fost efectuate cu un goniometru vertical Philips PW 1050, utilizînd anticatodă de cupru și filtru de nichel.

Transformări morfologice

După cum s-a menționat, α-Fe_2O_3 are tonuri de culoare de la roșu pînă la violet-negru. Variațiile de culoare se datoresc provenienței [1,2,21,22] și modurilor de preparare diferite (timp, temperatură, *p*H,

Tabelul 2

DISTANȚELE INTERRETICULARE ALE α-Fe_2O_3

Nr.	h k l	α-Fe_2O_3 (din α-FeOOH calc. la 450°C)		α-Fe_2O_3 (din α-FeOOH calc. la 800°C)		α-Fe_2O_3 (din α-FeOOH tratat cu KOH 2N, calc. la 800°C)		α-Fe_2O_3 standard ASTM [13]	
		d, Å	$I_{rel.}$	d, Å	$I_{rel.}$	d, Å	$I_{rel.}$	d, Å	$I_{rel.}$
1	1 0 1	3,68	25	3,67	25	3,68	30	3,68	70
2	1 1 2	2,69	85	2,69	100	2,69	100	2,69	100
3	1 0 1	2,51	100	2,51	75	2,51	75	2,51	80
4	1 0 2	2,20	25	2,20	20	2,20	25	2,20	70
5	2 0 2	1,840	25	1,840	35	1,840	40	1,837	70
6	1 2 3	1,687	40	1,696	50	1,696	45	1,691	80
7	2 3 3	1,594	10	1,596	10	1,595	10	1,596	40
8	1 0 3	1,480	25	1,485	30	1,485	20	1,484	70
9	1 1 2	1,447	35	1,454	30	1,451	25	1,451	80
10	2 3 4	1,311	10	1,311	10	1,310	10	1,309	40

prezența ionilor străini etc.), care duc la mărimi de granule diferite și rețele mai mult sau mai puțin perfecte. Forma particulelor joacă, de asemenea, un rol important.

În figura 4 sînt date fotografiile de microscopie electronică ale unor pulberi de α-Fe_2O_3 și α-FeOOH. Trebuie remarcat aspectul acicular al cristalelor de α-FeOOH, în acord cu datele din literatură [10,12]. În ceea ce privește relația dintre culoare, formă și mărimea particulelor, aceasta este ilustrată de fotografiile prin microscopie electronică ale probelor *b—f*. Astfel, tendința de desprindere din masa de particule de formă rotunjită, nedefinită, prezentată de proba *c*, însoțită de trecerea spre particule mai mici, mai puțin rotunjite, are drept consecință apariția de tonuri din ce în ce mai deschise la probele *d, e* și *f*. Aspectul morfologic al produsului α-Fe_2O_3 Merck, de culoare roșu-vișiniu închis (proba *b*), este foarte asemănător cu al probei *d*, de aceeași culoare.

Probele de microscopie electronică au fost efectuate la un microscop electronic TESLA cu putere de mărire maximă de 30 000, utilizînd tehnica suspensiei pe peliculă de cărbune.

Concluzii

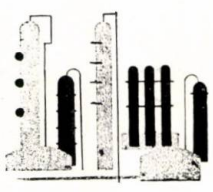
Studiind corelația dintre modul de preparare a oxidului feric α-Fe_2O_3 și structura și culoarea acestuia, s-a stabilit că:

— prin toate variantele de sinteză descrise s-a obținut intermediar oxihidroxidul α-FeOOH galben, care, prin calcinare, s-a transformat în α-Fe_2O_3, cristalizat în sistemul romboedric, clasa ditrigonal scalenoedrică, grupa spațială D^6_{3d}, avînd a = 5,43Å și $\alpha = 55°10'$;

— prin tratarea α-FeOOH cu soluții de hidroxid de sodiu, de potasiu sau de amoniu de diferite concentrații, s-au obținut, după calcinare la 800°C, varietăți de α-Fe_2O_3 diferind între ele, și față de probele netratate, prin aspect morfologic și granulație, cărora le corespund diferite nuanțe de culoare, de la vișiniu la roșu. Culoarea se deschide pe măsura tratării cu soluții mai concentrate de hidroxid.

Bibliografie

1. * * * Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, ed. 3, Urban-Schwarzberg, München, Berlin, **6**, 1955, p. 417; **9**, 1957, p. 431, 432; **13**, 1962, p. 795.
2. Pascal, P. Nouveau traité de chimie minérale, Masson et Cie, **17**, 1, Paris, 1967, p. 636—638, 644, 665—668, 678.
3. Winnacker, K. și Küchler, L., Tehnologia chimică anorganică Ed. Tehnică, **2**, București, 1962, p. 434, 436.
4. Brauer, G., Rukovodstvo po preparativnoi neorganiceskoi himii, Izd. Inostrannoi literaturî, Moskva, 1956, p. 686.
5. Norlund-Christensen, A., Acta chem. Scand., **22**, 1968, p. 1487.
6. Robins, R. G., J. Inorg. Nucl. Chem., **31**, 1969, p. 2039.
7. Feitknecht, W. și Michaelis, W. Helv. chimica acta, **45**, 1962, p. 212.
8. Skidenko, A. P., Kirillov, I. P. și Shirokov, Yu, G., Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Teknol **16**, **2**, 1973, p. 171; C.A. **78**, 22, 1973, 141242 c.
9. Van der Kraan, A. M. și Medema, J., J. Inorg. Nucl. Chem., **31**, 1969, p. 2 039.
10. van der Giessen, A. A., Philips Res. Rept. Suppl. **12**, 1968, p. 1—88.
11. Schwertmann, U., Z. Anorg. Allgem. Chem., **298**, 1959, p. 337.
12. Rîjac, I. A., Krivoruciko, OP., Buianov, P. A., Kefeli, L. M. și Ostanikovici, A. A. Kinetika i Kataliz, **10**, 2, 1969, p. 377.
13. Ghanem, N. A., Oussa, A. R. și Girgis, B. S., Farbe Lack, **9**, 1969, p. 839.
14. Tsymbal, E. P., Smyslyaev, S. I. și Orobei, V. G. Tr Krasnodar. Politekh. Inst., **40**, 1971, p. 60; C.A. **78**, 10, 1973, 64533 u.
15. Inouye, K., Ishii, S., Kaneko, K. și Ishikawa, T. Z. Anorg. Allgem. Chem., **391**, 1972, p. 86.
16. Okamoto, G., Furuichi, R. și Sato, N., Electrochem. Acta **12**, 9, 1967, p. 1287.
17. Șokarev, M. M., Margulis, E. V., Verșinina, F. I., Beisekeeva, L. I. și Sovcenko, L. A., Zh. Neorgan. Khim., **17**, 9, 1972, p. 2 474.
18. Oboturov, A. V., Efros, M. D., Ermolenko, N. F. și și Elinson, I. S., Kinetika i Kataliz, **13**, 6, 1972, p. 1 565.
19. Kimitaka, S., Tomoyoshi, S., Fumio, K. și Ohiko, K., Nippon Kinzoku Gakkaishi **33**, 12, 1969, p. 1371; C.A. **72**, 14, 1970, 69728 x.
20. Gorelik, S. S., Rastorguev, L. N. și Shakov, Iu. A., Rentgenograficeskii i elektronoopticeskii analiz, Izd. Metallurgica, Moskva, 1970, p. 24.
21. Sokol, V. A., Rohlenko, D. A. și Bromberg, A. V. Neorg. Materiali, **7**, 12, 1971, p. 2 226.
22. Zolotarev, V. M., Kislovskii, L. D. și Riskin, I. V. Optika i Spektroskopiya Akad. Nauk SSSR, Otd. Fiz. Mat. Nauk, Sb, Statei 2, 1963, p. 271; C.A. **60**, 1, 1964, 118 c.



DORU CONSTANTINESCU
ION ATANASIU

Pile de combustie cu combustibil lichid.

II. Electrodul de combustie. B. Electrozi poroşi de nichel cu nichel-Raney*

D.C. 621.352.6

The way of obtaining some porous nickel electrodes with Raney nickel is described. By varying different parameters, (composition, powder granulometry, the Ni/Ni—Al ratio, formation pressure, activation temperature etc.) it has been possible to obtain a great number of porous, catalytically active structures which have been used for the electrochemical oxidation of methanol and hydrazine. By correlating the structural and electrochemical determinations there have been established the preparation conditions of nickel-Raney nickel electrodes with optimum working characteristics in combustion piies with methanol and hydrazine.

Comportarea electrozilor poroşi de nichel cu nichel-Raney în procesele de oxidare a hidrazinei şi metanolului a fost puţin studiată; în literatura de specialitate există numai cîteva date preliminare obţinute de cercetătorii firmei Vartra [1,2]. În cercetările consacrate pilelor de combustie autorii acestui articol au acordat o atenţie deosebită acestor electrozi, deoarece, cel puţin din punct de vedere economic, ei se pot dovedi competitivi cu electrozii actualelor surse chimice de curent.

PROCEDEUL DE OBŢINERE

Procedeul de obţinere a electrozilor poroşi de nichel cu nichel-Raney nu diferă principial de cel folosit de J u s t i şi colaboratorii săi la realizarea electrozilor de Metal-Raney pentru pila H_2—O_2. Electrozii realizaţi de autori, spre deosebire de cei prezentaţi în literatura de specialitate [3—8], au avut ca punct de plecare pulberi uşor accesibile, cu granulometrie eterogenă; în acest mod, s-a evitat o serie de procese dificile şi costisitoare, cum ar fi obţinerea pulberii de nichel din nichel carbonil, măcinarea pulberii de nichel şi nichel-aluminiu pînă la dimensiuni de ordinul micronilor etc.

În experienţele efectuate s-a folosit un aliaj pulverulent de nichel şi aluminiu marca Merck. Analiza chimică şi granulometrică a aliajului a dus la următoarele rezultate:

— conţinutul în nichel — 49,4%
— densitatea aliajului pulverulent — 4,06 g/cm³
— procente de greutate în funcţie de diametrul particulelor
— 41% sub 10μ
— 22% între 10 şi 12 μ
— 17% între 20 şi 30 μ
— 20% între 30 şi 45μ

Particulele cu diametrul mai mare de 45μ au fost îndepărtate, deoarece ele ar fi diminuat sensibil porozitatea electrozilor obţinuţi. Pentru a conferi electrozilor rezistenţă mecanică pulberea de nichel şi aluminiu a fost amestecată cu diferite cantităţi de pulberi de nichel, obţinută fie prin reducerea oxalatului în curent de hidrogen, fie pe cale electrolitică. Amestecul pulverulent, omogenizat în prealabil, a fost presat la presiuni cuprinse între 1 000 şi 4 000 kg/cm². După presare, electrozii au fost sinterizaţi în curent de hidrogen. Instalaţiile de omogenizare, precum şi sinterizarea au fost aceleaşi ca şi în procedeul de obţinere a electrozilor poroşi de nichel [9].

Variind proporţia şi calitatea nichelului din amestec, granulometria pulberilor şi presiunea de formare, au fost obţinuţi 40 de tipuri de electrozi, prezentaţi în tabelele 1—5.

Temperatura de sinterizare a fost astfel aleasă încît să se asigure o sinterizare optimă, fără a modifica soluţia solidă Ni—Al. Valori mai ridicate pot provoca apariţia compusului NiAl, stabil chiar la fierbere în soluţii concentrate de hidroxid.

Ultima fază a procesului o constituie dizolvarea aluminiului din aliajul Ni—Al. Îndepărtarea aluminiului este însoţită de formarea nichelului activ (nichel Raney), pe suprafaţa căruia are loc oxidarea combustibilului. Activarea electrozilor s-a efectuat într-o soluţie de KOH 6 N şi reprezintă, după părerea autorilor, faza cea mai lentă şi dificilă a întregului proces. Dizolvarea aluminiului din electrozi la temperatura de 26—28°C decurge cu viteză apreciabilă în primele ore, fiind însoţită de degajarea puternică a hidrogenului. În continuare, intensitatea procesului scade treptat; după 24 ore, vizual, degajarea hidrogenului nu mai poate fi sesizată. Analizînd cantitatea de aluminiu din soluţie, s-a constatat că după 24 ore s-au dizolvat numai 20—28% din aluminiul existent în electrozi. Menţinîndu-se electrozii în soluţie de KOH 6N timp de 3 luni, cantitatea suplimentară de aluminiu dizolvată nu a depăşit 3—4%. Creşterea temperaturii soluţiei de hidroxid la 55°C, după ce electrodul a fost în prealabil activat timp de 24 de ore la 26°C, duce la dizolvarea suplimentară a 3—8% din cantitatea iniţială de aluminiu conţinută în electrozi.

* Continuare a articolului apărut în Revista de chimie **26**, nr. 7, 1975.

Tabelul 1

TIPURI DE ELECTROZI DE NICHEL CU NICHEL-RANEY, OBȚINUȚI DIN:

Ni redus pe cale chimică, $\varnothing < 45\ \mu$
Aliaj nichel-aluminiu, $\varnothing < 45\ \mu$
Raport Ni/Ni—Al = 2:1, % gr.

Nr. crt.	Presiunea, kg/cm²	Greutatea, g
11	1750	12
12	3000	12
13	3250	12
14	3510	12
15	3500	12
16	2500	12
17	3500	12
18	2000	12
19	3500	12
20	3500	8
21	3500	5
22	3500	12
23	3500	12
24	4000	12

Tabelul 2

TIPURI DE ELECTROZI DE NICHEL CU NICHEL-RANEY, OBȚINUȚI DIN:

Ni redus pe cale chimică, $\varnothing < 45\ \mu$
Aliaj nichel-aluminiu, $\varnothing < 45\ \mu$
Raport Ni/Ni—Al = 1,5:1 % gr.

Nr. crt.	Presiunea, kg/cm²	Greutatea, g
25	3500	12
26	4000	12
27	3500	12
28	2500	12

Tabelul 3

TIPURI DE ELECTROZI DE NICHEL CU NICHEL-RANEY, OBȚINUȚI DIN:

Ni redus pe cale chimică, $\varnothing < 25\ \mu$
Aliaj nichel-aluminiu, $\varnothing < 25\ \mu$
Raport Ni/Ni—Al = 2:1 % gr.

Nr. crt.	Presiunea, kg/cm²	Greutatea, g
29	3500	12
30	3000	12
31	3500	12
32	2500	12
33	3500	15
34	4000	12

Procentul cel mai ridicat de aluminiu dizolvat (~37%) a fost obținut la activarea electrodului 28, format la presiunea de 2 500 kg/cm² și cu un conținut mai mare de aluminiu (Ni/Ni—Al = 1,5:1).

CARACTERISTICILE ELECTROZILOR POROȘI DE NICHEL CU NICHEL-RANEY

Porozitatea și activitatea electrochimică a electrozilor de nichel cu nichel-Raney depind de modul în care aceștia au fost obținuți; proporția, calitatea și

Tabelul 4

TIPURI DE ELECTROZI DE NICHEL CU NICHEL-RANEY, OBȚINUȚI DIN PULBERI DE Ni și Ni—Al CU GRANULOMETRIE DIFERITĂ

Nr. crt.	Presiunea, kg/cm²	Greutatea, g	
35	3000	12	Ni—Al(25—45 μ)
36	3500	12	Ni_{red}(25—45 μ)
37	3500	7,5	Ni—Al(1—25 μ)
38	2500	7,5	Ni_{red} (25—45 μ)
39	4000	12	Ni—Al(25—45 μ)
40	3500	12	Ni_{red} (1—45 μ)

Tabelul 5

TIPURI DE ELECTROZI DE NICHEL CU NICHEL-RANEY, OBȚINUȚI DIN:

Ni redus electrolitic $\varnothing < 45\ \mu$;
Ni—Al, $\varnothing < 45\ \mu$
Raport Ni/Ni—Al = 2:1 % gr.

Nr. crt.	Presiunea, kg/cm²	Greutatea, g
41	2750	12
42	3000	8
43	2500	12
44	3500	12
45	3500	12
46	1000	12
47	3500	8
48	3500	4,5
49	3500	12
50	4000	12

dimensiunile pulberilor, presiunea de formare, condițiile de activare reprezintă parametri care trebuie studiați pentru stabilirea condițiilor optime de confecționare a electrozilor.

1. Caracteristicile mecanice și structurale ale electrozilor poroși de nichel cu nichel-Raney

Rezistența mecanică a electrozilor obținuți la presiuni mai mari de 1 500 kg/cm² este satisfăcătoare, durata lor de funcționare, privită din acest punct de vedere, fiind practic nelimitată. Rezistența mecanică a electrozilor nu este legată de grosimea lor; electrozii cu grosimea de 1 mm se comportă la fel de bine ca și cei cu grosimea de 3 mm.

Porozitatea electrozilor și distribuția volumului de pori în funcție de razele acestora variază în limite destul de largi. Pentru exemplificare sînt prezentate rezultatele determinărilor porozimetrice pentru electrozii nr. 22 (tabelul 6), 21 (tabelul 7) și 23 (tabelul 8). Porozitatea a fost determinată cu ajutorul unui porozimetru cu mercur, tip Carlo Erba [10].

Pentru electrodul nr. 22 activat în prealabil la 26°C, volumul porilor este de 0,0747 cm³/g; 66% din volumul porilor au fost determinate de porii cu raza cuprinsă între 3 000 și 12 500 Å. Electrodul nr. 21, obținut în aceleași condiții ca și electrodul nr. 22, dar avînd o grosime mai mică (raportul maselor 12/5), are porozitatea mai mare — 0,082 cm³·g.

Tabelul 6

ANALIZA POROZIMETRICĂ A ELECTROZILOR DE NICHEL CU NICHEL-RANEY.

Electrodul nr. 22; capilara nr. 6; S = 0,2826 cm²; greutatea g = 2,2696; volumul porilor cm³/g = 0,0747; temperatura de activare, 26°C.

P, atm	R, Å	V_{pori} cm³/g	$V=f(R)$, %	$\frac{\Delta V \cdot 10^3}{\Delta \lg R}$
1	75 000	0,0747	100	
5	15 000	0,0736	98	1,6
6	12 500	0,0698	93	48
8	9 380	0,0637	85	49
9	8 340	0,0561	77	151
10	7 500	0,0498	67	240
13	5 780	0,0373	50	71
15	5 000	0,0336	45	48
20	3 750	0,0249	33	72
25	3 000	0,0199	27	52
30	2 500	0,0174	23	38
40	1 880	0,0162	22	8,1
300	250	0,0149	20	1,1
420	178	0,0112	15	27
540	138	0,0085	12	25
670	112	0,0062	8	27
780	96	0,0049	7	16
890	84	000249	3	42
1000	75	0	0	50
Între	75—250		20	
	250—3000		7	
	3000—12500		66	
	12500—75000		7	

Tabelul 7

ANALIZA POROZIMETRICĂ A ELECTROZILOR DE NICHEL CU NICHEL-RANEY.

Electrodul nr. 21; capilara nr. 6; S = 0,2826 cm²; greutatea g = 2,0298; volumul porilor cm³/g = 0,08213 temperatura de activare, 26°C

P, atm	R, Å	Vpori, cm³/g	$V=f(R)$ %	$\frac{\Delta V.10^3}{\Delta \lg R}$
1	75 000	0,8213	100	
2	37 500	0,0808	98	4,3
8	9 380	0,0766	93	7
10	7 500	0,071	87	58
11	6 810	0,0655	80	131
13	5 780	0,0598	73	91
15	5 000	0,0543	66	87
20	3 750	0,0474	58	55
26	2 880	0,0404	49	61
35	2 140	0,0362	44	33
40	1 880	0,0334	41	50
45	1 665	0,0306	37	54
60	1 250	0,0293	35	10
66	1 131	0,0264	32	67
220	375	0,0237	29	7,1
300	250	0,0195	24	31
400	188	0,0167	20	25
550	136	0,0098	12	48
650	115	0,0069	8,5	40
700	107	0,0056	6,8	42
800	93,8	0,0028	3,4	49
1000	75	0	0	33
Între	75—250		24	
	250—1250		11	
	1250—5000		31	
	5000—7500		21	
	7500—75000		13	

Tabelul 8

ANALIZA POROZIMETRICĂ A ELECTROZILOR DE NICHEL CU NICHEL-RANEY.

Electrodul nr. 23; capilara nr. 6; S = 0,2826 cm²; greutatea, g = 2,1062; volumul porilor cm³/g = 0,122; temperatura de activare, 55°C.

p, atm	R, Å	V_{pori} cm³/g	$V=f(R)$ %	$\frac{\Delta V, 10^3}{\Delta \lg R}$
1	75 000	0,122	100	
3	25 000	0,1207	99	2,7
5	15 000	0,104	86	75
6	12 500	0,0778	64	146
7	10 700	0,0684	56	132
10	7 500	0,055	45	89
15	5 000	0,0415	33,5	77
20	3 750	0,0307	25	86
30	2 500	0,0242	20	37
40	1 880	0,02	16,5	34
55	1 360	0,0174	14,3	21
350	214	0,0147	12	3,4
400	188	0,012	9,9	4,8
500	150	0,0094	7,7	26
650	115	0,00536	4,4	35
760	98,8	0,0026	2,2	43
920	81,5	0,00134	1,1	16
1000	75	0	0	36
Între	75—150		7,7	
	150—1900		8,8	
	1900—3750		8,5	
	3750—7500		20	
	7500—15000		41	
	15000—75000		14	

De asemenea este remarcabil aportul microporilor la determinarea porozității electrodului. Aceste constatări pot fi probabil explicate printr-o mai bună pătrundere a hidroxidului de potasiu în masa

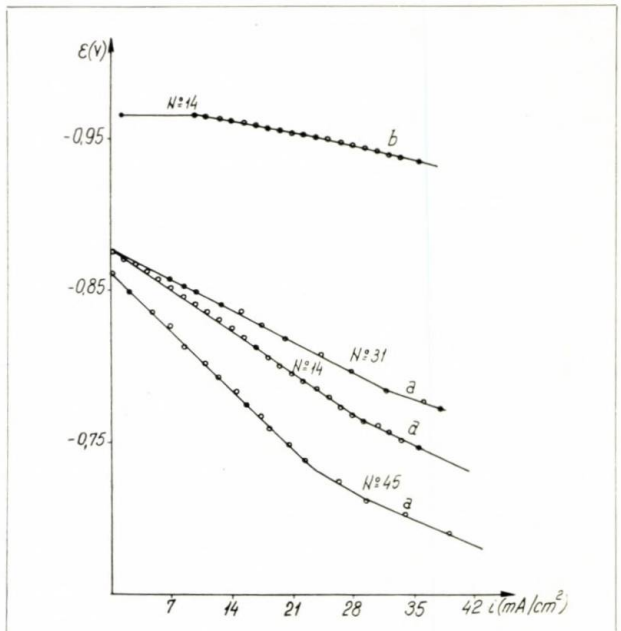
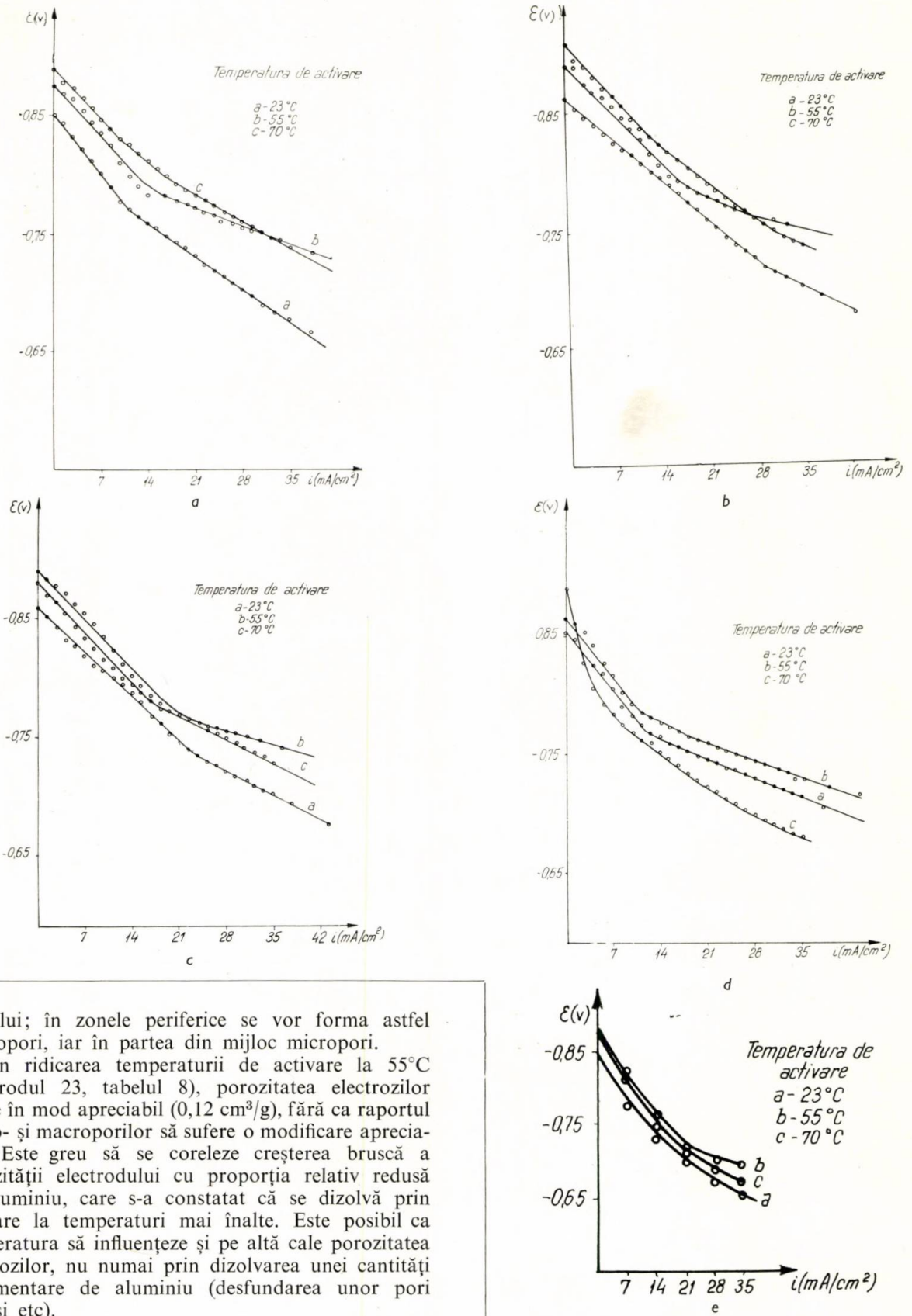


Fig. 1. Curbele de polarizare obținute la oxidarea metanolului (*a*) și hidrazinei (*b*) pe electrod de nichel cu nichel-Raney:

a — CH_3OH 5 M, KOH 5 N; *b* — N_2H_4 1 M, KOH 5N



trodului; în zonele periferice se vor forma astfel macropori, iar în partea din mijloc micropori.

Prin ridicarea temperaturii de activare la 55°C (electrodul 23, tabelul 8), porozitatea electrozilor crește în mod apreciabil (0,12 cm^3/g), fără ca raportul micro- și macroporilor să sufere o modificare apreciabilă. Este greu să se coreleze creșterea bruscă a porozității electrodului cu proporția relativ redusă de aluminiu, care s-a constatat că se dizolvă prin activare la temperaturi mai înalte. Este posibil ca temperatura să influențeze și pe altă cale porozitatea electrozilor, nu numai prin dizolvarea unei cantități suplimentare de aluminiu (desfundarea unor pori închiși etc).

2. Caracteristicile electrochimice ale electrozilor poroși de nichel cu nichel-Raney

Comportarea celor 40 de electrozi confecționați după procedeul descris în paragraful precedent a

Fig. 2. Curbele de polarizare obținute la oxidarea metanolului pe electrozi de nichel cu nichel-Raney (CH_3OH 5 M, KOH 5 N):
a — electrodul nr. 41; *b* — electrodul nr. 44; *c* — electrodul nr. 45; *d* — electrodul nr. 48; *e* — electrodul nr. 50.

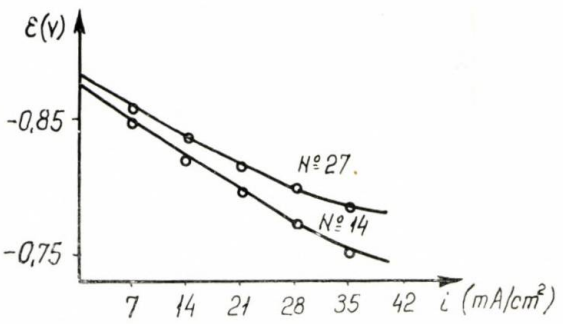


Fig. 3. Curbele de polarizare obținute la oxidarea metanolului pe electrozi de nichel cu nichel-Raney (CH_3OH 5 M, KOH 5 N):
a — electrodul nr. 14; *b* — electrodul nr. 27.

fost studiată atît în procesul de oxidare a metanolului, cît și a hidrazinei. În cele ce urmează se vor prezenta numai cîteva dintre rezultatele acestor experiențe, pe care le considerăm de maximă importanță în stabilirea parametrilor tehnologici. Aceste determinări au fost efectuate la 23°C.

În figura 1 sînt prezentate curbele de polarizare obținute în procesul de oxidare a metanolului (a) și hidrazinei (b) pe electrodul nr. 14, 31 și 45.

Se observă cu ușurință că hidrazina se oxidează mult mai ușor ca metanolul, la un potențial puternic negativ. Comparînd curbele obținute prin folosirea electrozilor 14 și 45 se observă că folosirea pulberii de nichel obținută prin reducerea oxalatului conferă electrozilor caracteristici superioare; pulberea electrolitică, ca și în cazul electrozilor studiați anterior [9] este mai puțin recomandabilă pentru confecționarea pilelor de combustie.

Pentru electrozii formați la aceleași presiuni, caracteristicile electrochimice depind de compoziția granulometrică a pulberilor folosite; electrozii obținuți din pulberile cu diametrul mai mic (electrodul nr. 31) se dovedesc superiori celor confecționați din pulberi cu diametrul mai mare (electrodul nr. 14).

Influența presiunii de formare, a grosimii electrozilor, precum și a temperaturii de activare poate fi urmărită în figura 2, în care au fost prezentate curbele de polarizare a electrozilor nr. 41, 44, 45, 48 și 50, în soluții alcaline de metanol.

Comparînd curbele *a*, *b* și *e* din figura 2 se observă că creșterea temperaturii de activare se dovedește a avea o acțiune mai puternică în cazul electrozilor formați la presiuni mai mici.

Curbele *b* și *c*, obținute pentru doi electrozi identici, arată reproductibilitatea bună a rezultatelor, cel puțin pînă la temperatura de activare de 55°C.

Temperatura optimă de activare este apropiată de 55°C; folosirea unor temperaturi mai ridicate este, în general, nefavorabilă. În cazul electrozilor subțiri, activarea la 70°C diminuează simțitor caracteristicile electrozilor, probabil datorită creșterii proporției macroporilor (fig. 2 d).

Deoarece grosimea electrozilor nu are o influență puternică pe curbele de polarizare, se poate considera că procesul oxidării metanolului are loc cu precădere în zonele periferice. Această constatare se referă, desigur, la electrozii care au fost confecționați și a căror grosime a variat în limitele 1—3 mm.

Un alt parametru tehnologic urmărit în cercetările efectuate l-a constituit raportul dintre pulberea de nichel și nichel-aluminiu (fig. 3).

Electrodul nr. 27 a conținut inițial un procentaj mai mare de aliaj Ni-Al (Ni/Ni-Al = 1,5/1); prin activarea acestui electrod cantitatea de aluminiu dizolvată a fost cu peste 35% mai mare. În consecință, și cantitatea de nichel activ este cu mult mai mare în cazul electrodului nr. 27. Pe baza considerentelor expuse, ar fi fost de așteptat ca acest electrod să prezinte caracteristici electrochimice net superioare electrodului nr. 14. În realitate, s-a constatat că diferențele de comportare între cei doi electrozi sînt destul de mici. Această experiență demonstrează încă odată că influența fenomenelor de transport și mărimea suprafeței de contact, ambele determinate de parametrii structurali, sînt greu de optimizat prin experiențe de laborator, în absența unui suport teoretic adecvat. S-a observat, de asemenea, că activarea electrozilor cu un conținut mai mare de aluminiu, la temperaturi de peste 55°C, determină micșorarea rezistenței mecanice a acestora.

Din această cauză au fost preferați, pentru experimentarea în pilele de combustie, electrozii cu un conținut de Ni/Ni-Al = 2/1, aceștia fiind mai siguri în exploatare și prezentînd o reproductibilitate mai bună a rezultatelor.

CONCLUZII

Pe baza rezultatelor obținute și prezentate parțial în acest paragraf, au fost stabilite condițiile optime de obținere a electrozilor de nichel cu nichel-Raney.

Caracteristicile acestor electrozi, folosiți atît pentru oxidarea metanolului, cît și a hidrazinei, se apropie de cele mai bune rezultate prezentate în literatura de specialitate pentru electrozi de nichel cu nichel-Raney.

Bibliografie

1. Gruneberg, G. și Spingler, H., Patent R.F.G. R 22512, 1958
2. Justi, E. și Winsel, A., Patent R.F.G. 1071175, 1956.
3. Justi, E. și Winsel, A., Kalte Verbrennund, Wiesbaden, 1962.
4. Jung, M. și Dohren, H., 2èmes Jour. Int. d'etude des piles à comb. Bruxelles, 1967.
5. Pșenicinicov, B., Patent URSS, 208060, 1967.
6. Justi, E., Winsel, A. și Friese, S., Patent RFG, 1074015, 1965.
7. Justi, E., Pilkuhn, M., Scheibe, W. și Winsel, A. Hochbelasbare Wasserstoff-Diffusions-Electroden, Wiesbaden, 1962.
8. Justi, E. și Winsel, A. J. Electrochem. Soc., 108, 1961, p. 1073.
9. Constantinescu, D. și Atanasiu, I., Rev. Chim., **26**, nr. 7, 1975, p. 567.
10. Golovkin, J., Elektrochimia, **5**, 1969, p. 166.

LEONARD BADEA

Optimizarea debitului de reciclu al unui reactor chimic

D. C. 66.023.23:681.142–52

A mathematical model for the determination of the optimal recycle flow rate of a chemical reactor, in the general case when the reactor, together with the reaction products separation plant, is constituting a transformation stage of a chemical flow sheet, is presented.

The objective function represents the benefit attainable from the process with recycle, expressed as an algebraical sum of the benefit corresponding to the process without recycle and of the additional benefit due to recycle.

În majoritatea cazurilor întîlnite în practica industrială o parte din materia primă care alimentează reactorul rămîne netransformată datorită restricțiilor cinetice și termodinamice ale reacțiilor chimice respective.

Separarea materiei prime netransformate, din produsele rezultate și recircularea acesteia la alimentarea reactorului prezintă, în aceste cazuri, deosebită importanță pentru eficiența economică a procesului respectiv de conversie a materiei prime în produse finite sau intermediare.

Problema optimizării debitului de materie primă netransformată în reactor care este recirculată, a făcut obiectul mai multor lucrări apărute recent.

Au fost folosite mai multe criterii de optimizare, cum sînt: cheltuielile de producție, beneficiul sau beneficiul raportat la valoarea mijloacelor fixe în funcție de conversia materiei prime [1] și cheltuielile de producție sau beneficiul în funcție de conversie și de randamentul de recirculare a materiei prime [2].

În general, în lucrările anterioare, s-a considerat cazul simplificat al unui reactor chimic alimentat cu o materie primă constituită dintr-un component care se transformă parțial în alt component și materia primă netransformată se recirculă la alimentarea reactorului.

Scopul acestei lucrări este prezentarea unui model matematic pentru determinarea debitului optim (economic) al amestecului de materii prime și produse recirculate (reciclu) al unui reactor chimic, în cazul general cînd acesta, împreună cu instalația de separare a produselor de reacție, constituie un stadiu de transformare dintr-o schemă tehnologică (fig. 1).

Reactorul este alimentat cu materii prime proaspete ($f'_{i(0j)}$), produse intermediare provenite de la alte stadii ale schemei ($g'_{i(j'j)}$) și produse recirculate ($g_{i(jj)}$).

Din instalația de separare rezultă produse finite ($\Sigma p'_{i,i'(j)}$), produse intermediare ($g'_{i(jj')}$), produse recirculate și produse folosite la alte procese sau care constituie pierderi ($g'_{i(j0)}$).

Fluxurile de materiale care alimentează reactorul sau rezultă din instalația de separare sînt constituite din amestecuri de componenți.

Pentru determinarea debitului optim de reciclu, se consideră criteriul beneficiului maxim posibil de obținut de la procesul care se desfășoară în stadiul de transformare, în ambele variante posibile și anume la debite constante de materii prime proaspete și de produse intermediare care alimentează stadiul și respectiv la debite constante de produse finite și produse intermediare care rezultă din stadiu.

Exprimînd beneficiul care poate fi obținut de la procesul stadiului oarecare j, cu reciclu, (funcția obiectiv) prin suma algebrică a două mărimi și anume beneficiul corespunzător procesului fără reciclu și beneficiul suplimentar corespunzător reciclului se poate scrie:

$$F_j = F'_j + \Delta F_j \qquad (1)$$

$$F'_j = \Sigma p_{i,i'(j)} v_{pi,i'(j)} + \Sigma g_{i(jj')} v_{gi(jj')} + \Sigma g_{i(j_0)} v_{gi(j_0)} - \Sigma f_{i(0j)} v_{fi(0j)} - \Sigma g_{i(j'j)} v_{gi(j'j)} - \Sigma g_{i(j)} c_p (t_r - t_a) v_q \pm (\Sigma p_{i,i'(j)} + \Sigma g_{i(jj')}) H v_q - \Sigma g_{i(j)} v'_s - c_u - c_s - c_r \qquad (1.1)$$

$$\Delta F_j = \Delta \Sigma p'_{i,i(j)} v_{pi,i'(j)} + \Sigma \Delta g_{i(jj')} v_{gi(jj')} + \Sigma \Delta g_{i(j_0)} v_{gi(j_0)} - \Sigma \Delta f_{i(0j)} v_{fi(0j)} - \Sigma \Delta g_{i(j'j)} v_{gi(j'j)} - \Delta \Sigma g_{i(j)} c_p (t_r - t_a) v_q \pm (\Delta \Sigma p_{i,i'(j)} + \Sigma \Delta g_{i(jj')}) H v_q - \Delta \Sigma g_{i(j)} v_s - \Sigma g_{i(j)} (v_s - v'_s) - \Sigma g_{i(jj)} v_t - \Delta c_u - \Delta c_s - \Delta c_r \qquad (1.2)$$

F_j este beneficiul care poate fi obținut de la procesul stadiului j, cu reciclu, lei/h;

F'_j — beneficiul care poate fi obținut de la procesul stadiului j, în cazul procesului fără reciclu, lei/h;

ΔF_j — beneficiul suplimentar care poate fi obținut de la procesul stadiului j, datorită reciclului, lei/h;

$\Sigma p_{i,i'(j)}$ — debitul amestecului de componenți i,i' care rezultă din stadiul j și constituie produsul finit, în cazul procesului fără reciclu, kg/h;

$g_{i(jj')}$ — debitul de component i care rezultă din stadiul j și alimentează stadiul j', în cazul procesului fără reciclu, kg/h;

$g_{i(j_0)}$ — debitul de component i care rezultă din stadiul j și este posibil a fi recirculat dar se folosește la un proces secundar sau constituie pierderi, în cazul procesului fără reciclu, kg/h;

$f_{i(0j)}$ — debitul de component i care alimentează stadiul j și constituie materia primă proaspătă, în cazul procesului fără reciclu, kg/h;

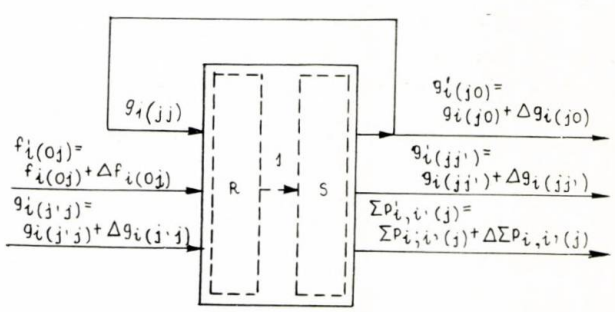


Fig. 1: j — stadiu de transformare; R — reactor; S — instalație de separare.

$j)$ — debitul de component i care rezultă din stadiul j' și alimentează stadiul j, în cazul procesului fără reciclu, kg/h;

$\Sigma g_{i(j)}$ — debitul total de componenți i care alimentează stadiul j, în cazul procesului fără reciclu, kg/h;

$g_{i(jj)}$ — debitul de component i care rezultă din stadiul j și este recirculat (în cazul procesului cu reciclu), kg/h;

c_p — căldura specifică medie a amestecului de componenți i care alimentează stadiul j, kcal/kg °C;

H — căldura de reacție a produselor rezultate în reactorul stadiului j (cu semn pozitiv pentru reacția endotermă și cu semn negativ pentru reacția exotermă), kcal/kg;

t_a — temperatura medie a amestecului de componenți i care alimentează stadiul j, °C;

t_r — temperatura medie din reactorul stadiului j, °C;

$v_{pi,i'(j)}$ — prețul de vînzare al produsului finit care rezultă din stadiul j, lei/kg;

$v_{gi(jj')}$ — prețul de vînzare al produsului intermediar care rezultă din stadiul j, lei/kg;

$v_{fi(0j)}$ — prețul de vînzare al materiei prime proaspete care alimentează stadiul j, lei/kg;

$v_{gi(j'j)}$ — prețul de vînzare al produsului intermediar care alimentează stadiul j, lei/kg;

$v_{gi(j_0)}$ — prețul de vînzare al produsului care rezultă din stadiul j și este posibil a fi recirculat dar se folosește la un proces secundar, lei/kg;

v_q — prețul de cost al energiei termice, lei/kcal;

v'_s — prețul de cost al energiei necesare pentru separarea produselor rezultate din reactorul stadiului j, în cazul procesului fără reciclu, lei/kg;

v_s — prețul de cost al energiei necesare pentru separarea produselor rezultate din reactorul stadiului j, în cazul procesului cu reciclu, lei/kg;

v_t — prețul de cost al energiei pentru transportul produselor recirculate, lei/kg;

c_u — cheltuielile pentru amortizarea utilajului necesar realizării procesului (reactor, instalație de separare a produselor de reacție, pompe, șarjă de catalizator, etc.), în cazul procesului fără reciclu, lei/h;

c_s — cheltuielile pentru salariile personalului de exploatare, în cazul procesului fără reciclu, lei/h;

c_r — cheltuielile pentru întreținere, reparații și diverse alte cheltuieli, în cazul procesului fără reciclu, lei/h;

$\Delta\Sigma p_{i,i'(j)}$, $\Delta g_{i(jj')}$, $\Delta g_{i(j_0)}$, $\Delta f_{i(0j)}$, $\Delta g_{i(j'j)}$, $\Delta\Sigma g_{i(j)}$, sînt debitele suplimentare față de debitele respective $\Sigma p_{i,i'(j)}$, $g_{i(jj')}$, $g_{i(j_0)}$, $f_{i(0j)}$, $g_{i(j'j)}$, $\Sigma g_{i(j)}$, care rezultă, respectiv care alimentează stadiul j, în cazul procesului cu reciclu; Δc_u, Δc_s, Δc_r, sînt cheltuielile suplimentare față de cheltuielile respective c_u, c_s, c_r, necesare în cazul procesului cu reciclu.

În cazul cînd sînt impuse anumite valori ale debitelor de materii prime proaspete și de produse intermediare care alimentează stadiul j, rezultă

$$\Delta f_{i(0j)},\ \Delta g_{i(j'j)} = 0$$

iar atunci cînd sînt impuse anumite valori ale debitelor de produse finite și de produse intermediare care rezultă din stadiul j, rezultă

$$\Delta\Sigma p_{i,i'(j)},\quad \Delta g_{i(jj')} = 0$$

Mărimile $\Delta\Sigma g_{i(j)}$, $f_{i(0j)}$, $g_{i(j'j)}$, $g_{i(j_0)}$, $g_{i(jj')}$, $\Sigma p_{i,i'(j)}$, $\Delta\Sigma g_{i(j)}$, $\Delta f_{i(0j)}$, $\Delta g_{i\,j'j)}$, $g_{i(jj)}$, $\Delta g_{i(j_0)}$, $\Delta g_{i(jj')}$, $\Delta\Sigma p_{i,i'(j)}$, din ecuația (1) se determină din ecuațiile bilanțului de materiale al stadiului j pentru cazul general (procesul cu reciclu):

$$\Sigma g_{i(j)} + \Delta\Sigma g_{i(j)} = \Sigma f_{i(0j)} + \Sigma\Delta f_{i(0j)} + \Sigma\Sigma g_{i(j'j)} + \Sigma\Sigma\Delta g_{i(j'j)} + \Sigma g_{i(jj)} \quad (2.1)$$

$$g_{i(jj)} = Kb_{i(jj)}\, c_{i(jj)}\,(\Sigma g_{i(j)} + \Delta\Sigma g_{i(j)}) \quad (2.s)$$

$$g_{i(j_0)} + \Delta g_{i(j_0)} = (1 - Kb_{i(jj)})\, c_{i(jj)}\,(\Sigma g_{i(j)} + \Delta\Sigma g_{i(j)}) \quad (2.t)$$

$$g_{i(jj')} + \Delta g_{i(jj')} = c_{i(jj')}\,(\Sigma g_{i(j)} + \Delta\Sigma g_{i(j)}) \quad (2.u)$$

$$\Sigma p_{i,i'(j)} + \Delta\Sigma p_{i,i'(j)} = \Sigma c_{i'(j)}\,(\Sigma g_{i(j)} + \Delta\Sigma g_{(ij)}) \quad (2.v)$$

$$h_{i(j)}\,(\Sigma g_{i(j)} + \Delta\Sigma g_{i(j)}) = f_{i(0j)} + \Delta f_{i(0j)} + \Sigma g_{i(j'j)} + \Delta\Sigma g_{i(j'j)} + g_{i(jj)}\,. \quad (2.z)$$

K este factorul de variație a randamentului de recirculare $b_{i(jj)}$;

$b_{i(jj)}$ — randamentul de recirculare a componentului i care rezultă din stadiul j ($b_{i(jj)} = g_{i(jj)}/(g_{i(jj)} + g_{i(j_0)})$);

$c_{i(jj)}$ — conversia componenților i care alimentează stadiul j în component i maxim posibil a fi recirculat;

$c_{i(jj')}$ — conversia componenților i care alimentează stadiul j în component i maxim posibil a alimenta stadiul j';

$c_{i'(j)}$ — conversia componenților i care alimentează stadiul j în component i' care constituie produsul finit;

$h_{i(j)}$ — raportul dintre cantitatea de component i și cantitatea amestecului total de componenți i care alimentează stadiul j;

Ecuațiile (2.1) — (2.z) sînt similare cu ecuațiile generale ale bilanțului de materiale pentru un stadiu oarecare de transformare, publicate într-o lucrare anterioară [3], considerînd pentru simplificare că $a_{i(j)}$, $b_{i(j'j)}$, $b_{i(jj')} = 1$.

Deoarece în cazul procesului fără reciclu $\Delta\Sigma g_{i(j)}$, $\Delta f_{i(0j)}$, $\Delta g_{i(j'j)}$, $g_{i(jj)}$, $\Delta g_{i(jj')}$, $\Delta\Sigma p_{i,i'(j)}$, $b_{i(jj)} = 0$, ecuațiile (2.1) — (2.z) devin:

$$\Sigma g_{i(j)} = \Sigma f_{i(0j)} + \Sigma\Sigma g_{i(j'j)} \quad (3.l)$$

$$g_{i(j_0)} = c_{i(jj)}\Sigma g_{i(j)} \quad (3.t)$$

$$g_{i(jj')} = c_{i(jj')}\Sigma g_{i(j)} \quad (3.u)$$

$$\Sigma p_{i,i'(j)} = \Sigma c_{i'(j)}\Sigma g_{i(j)} \quad (3.v)$$

$$h_{i(j)}\Sigma g_{i(j)} = f_{i(0j)} + \Sigma g_{i(j'j)} \quad (3.z)$$

Scăzînd ecuațiile (3.1) — (3.z) din ecuațiile respective (2.1) — (2.z) se obține:

$$\Delta\Sigma g_{i(j)} = \Sigma\Delta f_{i(0j)} + \Sigma\Sigma\Delta g_{i(j'j)} + \Sigma g_{i(jj)} \quad (4.1)$$

$$g_{i(jj)} = Kb_{i(jj)}c_{i(jj)}(\Sigma g_{i(j)} + \Delta\Sigma g_{i(j)}) \quad (4.s)$$

$$\Delta g_{i(j_0)} = c_{i(jj)}\,\Delta\Sigma g_{i(j)} - Kb_{i(jj)}c_{i(jj)}(\Sigma g_{i(j)} + \Delta\Sigma g_{i(j)}) \quad (4.t)$$

$$\Delta g_{i(jj')} = c_{i(jj')}\Delta\Sigma g_{i(j)} \quad (4.u)$$

$$\Delta\Sigma p_{i,i'(j)} = \Sigma c_{i'(j)}\Delta\Sigma g_{i(j)} \quad (4.v)$$

$$h_{i(j)}\Delta\Sigma g_{i(j)} = \Delta f_{i(0j)} + \Sigma\Delta g_{i(j'j)} + g_{i(jj)} \quad (4.z)$$

Respectînd condiția ca numărul de variabile să fie egal cu numărul de ecuații, sistemele de ecuații (2.1) — (2.z), (3.1) — (3.z) și (4.1) — (4.z), constituie sisteme de n ecuații cu n necunoscute.

Ecuația (1) împreună cu sistemele de ecuații (3.1) — (3.z) și (4.1) — (4.z) permit determinarea debitului optim de reciclu al stadiului j, respectiv al reactorului acestuia.

Variabilele ecuațiilor sînt mărimile $\Sigma g_{i(j)}$, $f_{i(0j)}$, $g_{i(j'j)}$, $g_{i(j_0)}$, $g_{i(jj')}$, $\Sigma p_{i,i'(j)}$, $\Delta\Sigma g_{i(j)}$, $\Delta f_{i(0j)}$, $\Delta g_{i(j'j)}$, $g_{i(jj)}$, $\Delta g_{i(j_0)}$, $\Delta g_{i(jj')}$ și $\Delta\Sigma p_{i,i'(j)}$.

Deoarece mărimea F_j din ecuația (1) este independentă de mărimea $g_{i(jj)}$, respectiv de factorul K, se rezolvă inițial sistemul de ecuații (3.1) — (3.z), după care se rezolvă sistemul de ecuații (4.1) — (4.z) pentru diferite valori alese ale factorului K.

Rezolvarea sistemelor de ecuații se face printr-una din metodele obișnuite de rezolvare a sistemelor de n ecuații liniare cu n necunoscute (de exemplu prin metoda Newton).

Prin interpolarea valorilor lui F_j, sau ΔF_j, în funcție de factorul K se determină valoarea optimă a lui K și respectiv a debitului de reciclu $g_{i(jj)}$.

Bilanțul de materiale corespunzător debitului optim de reciclu se calculează cu ecuațiile (2.1) — (2.z) și (4.1) — (4.z).

Modelul matematic prezentat nu cuprinde influența scăderii activității catalizatorului, în cazul reactorului catalitic, considerînd constante în timp valorile conversiilor, respectiv valorile constantelor $c_{i(jj)}$, $c_{i(jj')}$ și $c_{i'(j)}$.

Atunci cînd scăderea în timp a valorilor conversiei este rapidă, calculul debitului optim de reciclu trebuie efectuat la mai multe valori ale constantelor $c_{i(jj)}$, $c_{i(jj')}$ și $c_{i'(j)}$, corespunzătoare la diferite perioade de activitate ale catalizatorului.

Determinarea duratei optime de funcționare a catalizatorului unui reactor chimic se poate face pin programare dinamică în modul descris într-o lucrare anterioară [4].

Exemplu:

Se consideră un reactor chimic care este alimentat cu un amestec de materii prime proaspete, produse intermediare și produse recirculate, format din componenții A, E, W.

Din reactor rezultă, în afară de produsele recirculate, un produs intermediar format din componenții E, W, și un produs finit format din componenții E, H, W.

Se cere să se calculeze bilanțul de materiale al reactorului corespunzător debitului optim al amestecului de produse recirculate, considerînd constante debitele de materii prime proaspete și de produse intermediare care alimentează reactorul.

Datele inițiale

Conversiile amestecului de componenți care alimentează reactorul:

$c_{A(jj)} = 0{,}018$; $c_{E(jj)} = 0{,}001$; $c_{W(jj)} = 0{,}497$;

$c_{E(jj')} = 0{,}001$; $c_{W(jj')} = 0{,}004$;

$c_{E(j)} = 0{,}468$; $c_{H(j)} = 0{,}006$; $c_{W(j)} = 0{,}005$.

Randamentele de recirculare a componenților care rezultă din instalația de separare:

$b_{A(jj)} = 0{,}92$; $b_{E(jj)} = 0{,}91$; $b_{W(jj)} = 0{,}91$.

Rapoartele dintre cantitățile de componenți care alimentează reactorul și cantitatea amestecului total de componenți care alimentează reactorul:

$$h_{A(j)} = 0{,}037; \; h_{W(j)} = 0{,}960.$$

Debitul impus de materia primă proaspătă care alimentează reactorul:

$$f_{A(0j)} = 1000 \text{ kg/h}.$$

Debitele de produse intermediare care alimentează reactorul:

$g_{A(j'j)} = 2433{,}4$ kg/h; $g_{E(j'j)} = 102{,}1$ kg/h; $g_{W(j'j)} = 74583{,}5$ kg/h

Prețurile de vînzare ale materiilor prime proaspete, produselor intermediare, produselor folosite la procese secundare și produselor finite:

$v_{fA(0j)} = 3{,}2$ lei/kg; $v_{fE(0j)} = 0{,}01$ lei/kg; $v_{fW(0j)} = 0{,}01$ lei/kg;

$v_{gA(j'j)} = 3{,}0$ lei/kg; $v_{gE(j'j)} = 0{,}01$ lei/kg; $v_{gW(j'j)} = 0{,}01$ lei/kg;

$v_{gA(j_0)} = 2{,}6$ lei/kg; $v_{gE(j_0)} = 0$ lei/kg; $v_{gW(j_0)} = 0$ lei/kg;

$v_{gE(jj')} = 0$ lei/kg; $v_{gW(jj')} = 0$ lei/kg;

$v_{pi,i'(j)} = 0{,}4$ lei/kg.

Prețul de cost al energiei termice: $v_q = 0{,}00006$ lei/kcal.

Prețul de cost al energiei necesare pentru separarea produselor, în funcție de factorul K:

$v'_s = 0{,}058$ lei/kg; $(K = 0)$;

$v_s = 0{,}058$ $(K = 0{,}25)$, 0,06 $(K = 0{,}5)$, 0,07 $(K = 0{,}75)$, 0,073 $(K = 0{,}8)$, 0,078 $(K = 0{,}85)$, 0,083 $(K = 0{,}9)$, 0,09 $(K = 0{,}95)$, 0,1 $(K = 1)$, lei/kg.

Prețul de cost al energiei pentru transportul produselor recirculate: $v_t = 0$ lei/kg.

Cheltuielile pentru amortizarea utilajului, în funcție de capacitatea utilajului:

$$c_u = 83 \text{ lei/h};$$

$$\Delta c_u = \left(\frac{\Sigma g_{i(j)} + \Delta \Sigma g_{i(j)}}{\Sigma g_{i(j)}} \right)^{0,7} c_u - c_u \text{ lei/h}.$$

Cheltuielile pentru salariile personalului (independente de capacitatea utilajului):

$$c_s = 80 \text{ lei/h};$$

$$\Delta c_s = 0 \text{ lei/h}.$$

Cheltuielile pentru întreținere, reparații și diverse alte cheltuieli, în funcție de capacitatea utilajului:

$$c_r = 75 \text{ lei/h};$$

$$\Delta c_r = \left(\frac{\Sigma g_{i(j)} + \Delta \Sigma g_{i(j)}}{\Sigma g_{i(j)}} \right)^{0,7} c_r - c_r \text{ lei/h}.$$

Căldura specifică medie a amestecului de componenți care alimentează reactorul: $c_p = 0{,}228$ kcal/kg °C.

Căldura de reacție a produselor rezultate în reactor: $H = -170$ kcal/kg.

Temperatura medie a amestecului de componenți care alimentează reactorul: $t_a = 20$°C.

Temperatura medie din reactor: $t_r = 260$°C.

Calculul bilanțului de materiale pentru procesul fără reciclu

Ecuațiile bilanțului de materiale, în conformitate cu ecuațiile (3.1) — (3.z), sînt:

$$\Sigma g_{i(j)} = f_{A(0j)} + f_{E(0j)} + f_{W(0j)} + g_{A(j'j)} + g_{E(j'j)} + g_{W(j'j)} \quad \text{E(1.1.1)}$$

$$g_{A(j_0)} = c_{A(jj)} \Sigma g_{i(j)} \quad \text{E(1.1.2)}$$

$$g_{E(j_0)} = c_{E(jj)} \Sigma g_{i(j)} \quad \text{E(1.1.3)}$$

$$g_{W(j_0)} = c_{W(jj)} \Sigma g_{i(j)} \quad \text{E(1.1.4)}$$

$$g_{E(jj')} = c_{E(jj')} \Sigma g_{i(j)} \quad \text{E(1.1.5)}$$

$$g_{W(jj')} = c_{W(jj')} \Sigma g_{i(j)} \quad \text{E(1.1.6)}$$

$$\Sigma p_{i,i'(j)} = \Sigma c_{i'(j)} \Sigma g_{i(j)} \quad \text{E(1.1.7)}$$

$$h_{A(j)} \Sigma g_{i(j)} = f_{A(0j)} + g_{A(j'j)} \quad \text{E(1.1.8)}$$

$$h_{W(j)} \Sigma g_{i(j)} = f_{W(0j)} + g_{W(j'j)} \quad \text{E(1.1.9)}$$

$$f_{A(0j)} = \text{constant} \quad \text{E(1.1.10)}$$

Notînd $\Sigma g_{i(j)} = x_1$, $f_{A(0j)} = x_2$, $f_{E(0j)} = x_3$, $f_{W(0j)} = x_4$, $g_{A(j_0)} = x_5$, $g_{E(j_0)} = x_6$, $g_{W(j_0)} = x_7$, $g_{E(jj')} = x_8$, $g_{W(jj')} = x_9$, $\Sigma p_{i,i'(j)} = x_{10}$ și înlocuind în ecuațiile E(1.1.1) — E(1.1.10) constantele prin valorile date și variabilele prin necunoscutele respective $x_1 - x_{10}$, se obține:

$$x_1 = x_2 + x_3 + x_4 + 2433{,}4 + 102{,}1 + 74583{,}5 \quad \text{E(1.2.1)}$$

$$x_5 = 0{,}018 x_1 \quad \text{E(1.2.2)}$$

$$x_6 = 0{,}001 x_1 \quad \text{E(1.2.3)}$$

$$x_7 = 0{,}497 x_1 \quad \text{E(1.2.4)}$$

$$x_8 = 0{,}001 x_1 \quad \text{E(1.2.5)}$$

$$x_9 = 0{,}004 x_1 \quad \text{E(1.2.6)}$$

$$x_{10} = (0{,}468 + 0{,}006 + 0{,}005) x_1 \quad \text{E(1.2.7)}$$

$$0{,}037 x_1 = x_2 + 2433{,}4 \quad \text{E(1.2.8)}$$

$$0{,}960 x_1 = x_4 + 74583{,}5 \quad \text{E(1.2.9)}$$

$$x_2 = 1000 \quad \text{E(1.2.10)}$$

Soluția sistemului de ecuații $E(1.2.1) - (E(1.2.10)$ este:

$x_1 = 92794{,}6$; $x_2 = 1000{,}0$; $x_3 = 176{,}3$; $x_4 = 14499{,}3$; $x_5 = 1670{,}3$; $x_6 = 92{,}8$; $x_7 = 46118{,}9$; $x_8 = 92{,}8$; $x_9 = 371{,}2$; $x_{10} = 44448{,}6$.

Calculul beneficiului, în cazul procesului fără reciclu

În conformitate cu ecuația (1.1), se obține:

$$\begin{aligned} F_j' = {} & \Sigma p_{i,i'(j)} v_{pi,i'(j)} + g_{E(jj')} v_{gE(jj')} + g_{W(jj')} v_{gW(jj')} \\ & + g_{A(j_0)} v_{gA(j_0)} + g_{E(j_0)} v_{gE(j_0)} + g_{W(j_0)} v_{gW(j_0)} - \\ & - f_{A(0j)} v_{fA(0j)} \\ & - f_{E(0j)} v_{fE(0j)} - f_{W(0j)} v_{fW(0j)} - g_{A(j'j)} v_{gA(j'j)} \\ & - g_{E(j'j)} v_{gE(j'j)} - g_{W(j'j)} v_{gW(j'j)} - \Sigma g_{i(j)} c_p (t_r - t_a) v_q \\ & + (\Sigma p_{i,i'(j)} + g_{E(jj')} + g_{W(jj')}) H v_q - \Sigma g_{i(j)} v'_s - c_u - \\ & - c_s - c_r \end{aligned} \quad \text{E(2)}$$

Înlocuind în ecuația E(2) constantele prin valorile date și variabilele prin valorile obținute, rezultă:

$F'_j = 44448{,}6.0{,}4 + 1670{,}3.2{,}6 - 1000.3{,}2 - 176{,}3.0{,}01 -$
$-14499{,}3.0{,}01 - 2433{,}4.3{,}0 - 102{,}1.0{,}01 - 74583{,}5.0{,}01$
$-92794{,}6.0{,}228(260 - 20)0{,}00006 + (44448{,}6 + 92{,}8 + 371{,}2)$
$170.0{,}00006 - 92794{,}6.0{,}058 - 83 - 80 - 75 = 5262$ lei/h

Calculul mărimilor $\Delta\Sigma p_{i,i'(j)}$, $\Delta g_{i(jj')}$, $\Delta g_{i(j_0)}$, $\Delta f_{i(0j)}$, $\Delta\Sigma g_{i(j)}$, $g_{i(jj)}$, la diferite valori (alese arbitrar) ale lui K:

În conformitate cu ecuațiile (4.1) — (4.z), se obține:

$$\Delta\Sigma g_{i(j)} = \Delta f_{A(0j)} + \Delta f_{E(0j)} + \Delta f_{W(0j)} + \Delta g_{A(j'j)} + \Delta g_{E(j'j)} + \Delta g_{W(j'j)} + g_{A(jj)} + g_{E(jj)} + g_{W(jj)} \quad \text{E(3.1.1)}$$

$$g_{A(jj)} = Kb_{A(jj)}\, c_{A(jj)}\, (\Sigma g_{i(j)} + \Delta\Sigma g_{i(j)}) \quad \text{E(3.1.2)}$$

$$g_{E(jj)} = Kb_{E(jj)}\, c_{E(jj)}\, (\Sigma g_{i(j)} + \Delta\Sigma g_{i(j)}) \quad \text{E(3.1.3)}$$

$$g_{W(jj)} = Kb_{W(jj)}\, c_{W(jj)}\, (\Sigma g_{i(j)} + \Delta\Sigma g_{i(j)}) \quad \text{E(3.1.4)}$$

$$\Delta g_{A(j_0)} = c_{A(jj)}\, \Delta\Sigma g_{i(j)} - Kb_{A(jj)}\, c_{A(jj)}\, (\Sigma g_{i(j)} + \Delta\Sigma g_{i(j)}) \quad \text{E(3.1.5)}$$

$$\Delta g_{E(j_0)} = c_{E(jj)}\, \Delta\Sigma g_{i(j)} - Kb_{E(jj)}\, c_{E(jj)}\, (\Sigma g_{i(j)} + \Delta\Sigma g_{i(j)}) \quad \text{E(3.1.6)}$$

$$\Delta g_{W(j_0)} = c_{W(jj)}\, \Delta\Sigma g_{i(j(} - Kb_{W(jj)}\, c_{W(jj)}\, (\Sigma g_{i(j)} + \Delta\Sigma g_{i(j)}) \quad \text{E(3.1.7)}$$

$$\Delta g_{E(jj')} = c_{E(jj')}\, \Delta\Sigma g_{i(j)} \quad \text{E(3.1.8)}$$

$$\Delta g_{W(jj')} = c_{W(jj')}\, \Delta\Sigma g_{i(j)} \quad \text{E(3.1.9)}$$

$$\Delta\Sigma p_{i,i'(j)} = \Sigma c_{i'(j)}\, \Delta\Sigma g_{i(j)} \quad \text{E(3.1.10)}$$

$$h_{A(j)}\, \Delta\Sigma g_{i(j)} = \Delta f_{A(0j)} + \Delta g_{A(j'j)} + g_{A(jj)} \quad \text{E(3.1.11)}$$

$$h_{W(j)}\, \Delta\Sigma g_{i(j(} = \Delta f_{W(0j)} + \Delta g_{W(j'j)} + g_{W(jj)} \quad \text{E(3.1.12)}$$

$$f_{A(0)j} = \text{constant} \quad \text{E(3.1.13)}$$

Notînd $\Delta\Sigma g_{i(j)} = x_{11}$, $\Delta f_{A(0j)} = x_{12}$, $\Delta f_{E(0j)} = x_{13}$, $\Delta f_{W(0j)} = x_{14}$, $g_{A(jj)} = x_{15}$, $g_{E(jj)} = x_{16}$, $g_{W(jj)} = x_{17}$, $\Delta g_{A(j_0)} = x_{18}$, $\Delta g_{E(j_0)} = x_{19}$, $\Delta g_{W(j_0)} = x_{20}$, $\Delta g_{E(jj')} = x_{21}$, $\Delta g_{W(jj')} = x_{22}$, $\Delta\Sigma p_{i,i'(j)} = x_{23}$ și înlocuind în ecuațiile E(3.1.1) — E(3.1.13) constantele prin valorile date și variabilele prin necunoscutele respective $x_{11} - x_{22}$, se obține, pentru $K = 0{,}25$

$$x_{11} = x_{12} + x_{13} + x_{14} + x_{15} + x_{16} + x_{17} \quad \text{E(3.2.1)}$$

$$x_{15} = 0{,}25.0{,}92.0{,}018(92794{,}6 + x_{11}) \quad \text{E(3.2.2)}$$

$$x_{16} = 0{,}25.0{,}91.0{,}001(92794{,}6 + x_{11}) \quad \text{E(3.2.3)}$$

$$x_{17} = 0{,}25.0{,}91.0{,}497(92794{,}6 + x_{11}) \quad \text{E(3.2.4)}$$

$$x_{18} = 0{,}018x_{11} - 0{,}25.0{,}92.0{,}018(92794{,}6 + x_{11}) \quad \text{E(3.2.5)}$$

$$x_{19} = 0{,}001x_{11} - 0{,}25.0{,}91.0{,}001(92794{,}6 + x_{11}) \quad \text{E(3.2.6)}$$

$$x_{20} = 0{,}497x_{11} - 0{,}25.0{,}91.0{,}497(92794{,}6 + x_{11}) \quad \text{E(3.2.7)}$$

$$x_{21} = 0{,}001x_{11} \quad \text{E(3.2.8)}$$

$$x_{22} = 0{,}004x_{11} \quad \text{E(3.2.9)}$$

$$x_{23} = (0{,}468 + 0{,}006 + 0{,}005)x_{11} \quad \text{E(3.2.10)}$$

$$0{,}037x_{11} = x_{12} + x_{15} \quad \text{E(3.2.11)}$$

$$0{,}960x_{11} = x_{14} + x_{17} \quad \text{E(3.2.12)}$$

$$x_{12} = 0 \quad \text{E(3.2.13)}$$

Procedînd în același mod, rezultă ecuațiile similare cu ecuațiile E(3.2.1) — (E(3.2.13) pentru alte valori ale lui K, respectiv $K = 0{,}5;\ 0{,}75;\ 0{,}8;\ 0{,}85;\ 0{,}9;\ 0{,}95;\ 1{,}00$.

Soluțiile sistemului de ecuații E(3.2.1) — E(3.2.13) și celor-lalte sisteme similare sînt:

K =	0,25	0,50	0,75	0,80	0,85	0,90	0,95	1,00
x_{11}	11691,1	26752,7	46888,1	51757,4	56978,6	62591,0	68640,4	75180,0
x_{12} =	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
x_{13} =	11,3	25,8	45,3	50,0	55,1	60,5	66,3	72,7
x_{14} =	−590,5	−1351,2	−2368,1	−2614,1	−2877,8	−3161,3	−3466,8	−3797,1
x_{15} =	432,6	989,9	1734,9	1915,0	2108,2	2315,3	2539,7	2781,7
x_{16} =	23,8	54,4	95,3	105,2	115,8	127,3	139,6	152,9
x_{17} =	11813,9	27033,8	47380,7	52301,3	57577,3	63248,6	69361,6	75969,8
x_{18} =	−222,1	−508,3	−890,9	−983,4	−1082,6	−1189,2	−1304,2	−1428,4
x_{19} =	−12,1	−27,7	−48,4	−53,5	−58,9	−64,7	−70,9	−77,7
x_{20} =	−6003,5	−13737,7	−24077,3	−26577,8	−29258,9	−32140,9	−35247,3	−38605,4
x_{21} =	11,7	26,7	46,9	51,8	57,0	62,6	68,6	75,2
x_{22} =	46,7	107,0	187,5	207,0	227,9	250,3	274,5	300,7
x_{23} =	5600,1	12814,6	22459,4	24791,8	27292,8	29981,1	32878,8	36011,2

Calculul beneficiului suplimentar datorită reciclului

În conformitate cu ecuația (1.2), se obține:

$$\begin{aligned}\Delta F_j = {} & \Delta\Sigma p_{i,i'(j)}\, v_{pi,i'(j)} + \Delta g_{E(jj')}\, v_{gE(jj')} + \Delta g_{W(jj')}\, v_{gW(jj')} \\ & + \Delta g_{A(j_0)}\, v_{gA(j_0)} + \Delta g_{E(j_0)}\, v_{gE(j_0)} + \Delta g_{W(j_0)}\, v_{gW(j_0)} \\ & - \Delta f_{A(0j)}\, v_{fA(0j)} - \Delta f_{E(0j)}\, v_{fE(0j)} - \Delta f_{W(0j)}\, v_{fW(0j)} \\ & - \Delta g_{A(j'j)}\, v_{gA(j'j)} - \Delta g_{E(j'j)}\, v_{gE(j'j)} - \Delta g_{W(j'j)}\, v_{gW(j'j)} \\ & - \Delta\Sigma g_{i(j)}\, c_p\, (t_r - t_a)\, v_q + (\Delta\Sigma p_{i,i'(j)} + \Delta g_{E(jj')} + \\ & + \Delta g_{W(jj')})\, Hv_q \\ & - \Delta\Sigma g_{i(j)}\, v_s - \Sigma g_{i(j)}\, (v_s - v'_s) - (g_{A(jj)} + g_{E(jj)} + \\ & + g_{W(jj)})\, v_t \\ & - \Delta c_u - \Delta c_s - \Delta c_r \end{aligned} \quad \text{E(4)}$$

Înlocuind în ecuația E(4), constantele prin valorile date și variabilele prin valorile obținute, rezultă, pentru $K = 0{,}25$:

$$\begin{aligned}\Delta F_j = {} & 5600{,}1.0{,}4 - 222{,}1.2{,}6 - 11{,}3.0{,}01 + 590{,}5.0{,}01 \\ & - 11691{,}1.0{,}228(260 - 20)0{,}00006 + \\ & + (5600{,}1 + 11{,}7 + 46{,}7)170.0{,}00006 \\ & - 11691{,}1.0{,}058 - 7 - 6 = 997 \text{ lei/h.}\end{aligned}$$

Procedînd în același mod pentru celelalte valori considerate ale lui K, rezultă:

K =	0,5	0,75	0,8	0,85	0,9	0,95	1,0	
ΔF_j =	2040	2320	2244	1862	1451	687	−643	lei/h

Determinarea debitului optim de reciclu

Interpolînd valorile lui ΔF_j în funcție de K, rezultă că valoarea maximă a lui ΔF_j corespunde valorii $K = 0{,}70$ (fig.2).

Făcînd înlocuirile respective în ecuațiile E(3.1.1) — E(3.1.13), se obține sistemul de ecuații corespunzător lui $K_{(\text{optim})} = 0{,}70$.

Soluția acestui sistem de ecuații este:

$x_{11} = 42336{,}1;\ x_{12} = 0;\ x_{13} = 40{,}9;\ x_{14} = -2138{,}2;\ x_{15} = 1566{,}4;\ x_{16} = 86{,}1;\ x_{17} = 42780{,}9;\ x_{18} = -804{,}4;\ x_{19} = -43{,}7;\ x_{20} = -21739{,}8;\ x_{21} = 42{,}3;\ x_{22} = 169{,}3;\ x_{23} = 20278{,}9.$

Debitul optim de reciclu este prin urmare:

$$g_{A(jj)} + g_{E(jj)} + g_{W(jj)} = x_{15} + x_{16} + x_{17} = 44433{,}4 \text{ kg/h.}$$

Calculul beneficiului suplimentar corespunzător reciclului optim

Înlocuind în ecuația E(4), constantele prin valorile date și variabilele prin valorile obținute, rezultă, pentru $K_{(\text{optim})} = 0{,}70$:

$$\begin{aligned}\Delta F_{j\max} = {} & 20278{,}9.0{,}4 - 804{,}4.2{,}6 - 40{,}9.0{,}01 + 2138{,}2.0{,}01 \\ & - 42336{,}1.0{,}228(260 - 20)0{,}00006 \\ & + (20278{,}9 + 42{,}3 + 169{,}3)170.0{,}00006 - 42336{,}1.0{,}067 \\ & - (0{,}067 - 0{,}058)92794{,}6 - 25 - 23 = 2391 \text{ lei/h.}\end{aligned}$$

Calculul beneficiului corespunzător reciclului optim

Introducînd în ecuația (1) valorile calculate respective, rezultă:

$$F_{j(\max)} = F'_j + \Delta F_{j(\max)} = 7653 \text{ lei/h.}$$

Calculul bilanțului de materiale al reactorului corespunzător debitului optim de reciclu

Conform valorilor calculate ale variabilelor $x_1 - x_{10}$ și respectiv $x_{11} - x_{23}$ corespunzătoare valorii $K_{(optim)} = 0{,}70$, rezultă următorul bilanț de materiale:

Debit, kg/h				Intrare	Ieșire
$f_{A(0j)}$	$+ \Delta f_{A(0j)}$	$= x_2 + x_{12} =$		1000,0	—
$f_{E(0j)}$	$+ \Delta f_{E(0j)}$	$= x_3 + x_{13} =$		217,2	—
$f_{W(0j)}$	$+ \Delta f_{W(0j)}$	$= x_4 + x_{14} =$		12361,1	—
$g_{A(j'j)}$	$=$			2433,4	—
$g_{E(j'j)}$	$=$			102,1	—
$g_{W(j'j)}$	$=$			74583,5	—
$g_{A(jj)}$	$= x_{15} =$			1566,4	1566,4
$g_{E(jj)}$	$= x_{16} =$			86,1	86,1
$g_{W(jj)}$	$= x_{17} =$			42780,9	42780,9
$g_{A(j0)}$	$+ \Delta g_{A(j0)}$	$= x_5 + x_{18} =$		—	865,9
$g_{E(j0)}$	$+ \Delta g_{E(j0)}$	$= x_6 + x_{19} =$		—	49,1
$g_{W(j0)}$	$+ \Delta g_{W(j0)}$	$= x_7 + x_{20} =$		—	24379,1
$g_{E(jj')}$	$+ \Delta g_{E(jj')}$	$= x_8 + x_{21} =$		—	135,1
$g_{W(jj')}$	$+ \Delta g_{W(jj')}$	$= x_9 + x_{22} =$		—	540,5
$\Sigma p_{i,i'(j)}$	$+ \Delta\Sigma p_{i,i'(j)}$	$= x_{10} + x_{23} =$		—	64727,6
$\Sigma g_{i(j)}$	$+ \Delta\Sigma g_{i(j)}$	$= x_1 + x_{11} =$		135130,7	135130,7

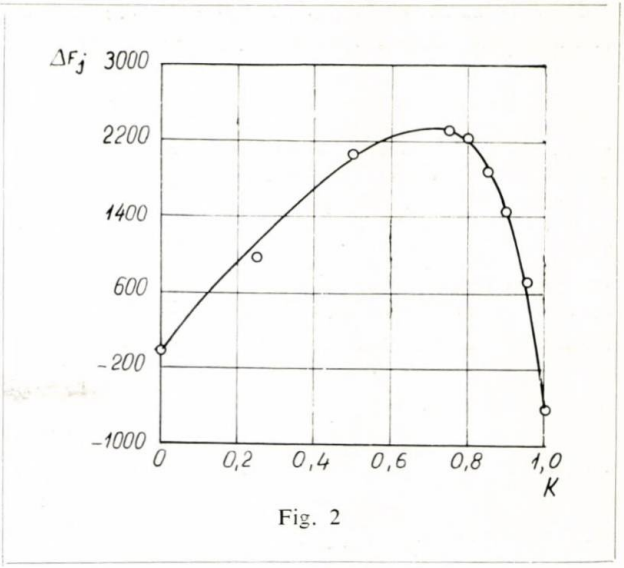


Fig. 2

Bibliografie

1. Shahbenderian, A. P., Chem. Process Eng., **45**, 1964, p. 647.
2. Liddle, C. J., Chem. Process Eng., **53**, nr. 5, 1972, p. 50.
3. Badea, L., Rev. Roumaine Chim., **21**, 1975, p. 1001.
4. Badea, L., Rev. Chim., **20**, 1969, p. 231.

▲ ▲ ▲

recenzie

* * * Conference internationale sur les tendances modernes de l'ànalyse par activation. **Lucrările Conferinței internaționale asupra tendințelor moderne în analiza prin activare.** Editat de T. Braun și E. Bujdosó și publicat de Elsevier Scientific Publishing Company din Amsterdam și Academia Kiadó din Budapesta, 1975, 1389 pag.

„Conferința internațională asupra tendințelor moderne în analiza prin activare" C.E.N. Saclay (Franța) a fost organizată între 2 și 6 oct. 1972 de Centrul Național de Cercetare Științifică (C.N.R.S.) și Comisariatul de Energie Atomică (C.E.A.) La această conferință a participat un mare număr de specialiști din 21 de țări, care au prezentat 90 de comunicări științifice în domeniul analizei prin activare.

Volumul „Proceedings of the international conference on modern trends in activation analysis" în care sînt publicate lucrările conferinței, cuprinde următoarele părți:

PARTEA I

— Generalități.
— Activarea cu neutroni rapizi și utilizarea surselor de izotopi.
— Tehnici de măsurare.

PARTEA A II-a:

— Activarea cu neutroni termici și radiochimie.
— Activarea cu neutroni termici și radiochimia în științele biologice.
— Activarea cu fotoni.

PARTEA A III-A:

— Activarea cu particule încărcate.
— Activarea cu particule încărcate și tehnici speciale.
— Analiza prin observarea directă a reacțiilor nucleare.

Articolele cuprinse în acest volum scot în evidență stadiul actual al realizărilor în analiza prin activare, precum și preocupările viitoare ale specialiștilor în vederea îmbunătățirii continue a performanțelor acestei noi metode de analiză. În cadrul ședinței de deschidere a acestei conferințe s-a arătat că analiza prin activare cuprinde activarea nucleară, măsurarea activării cu ajutorul detectoarelor, precum și separările radiochimice. Pentru procedeele care includ numai activarea nucleară și măsurătorile cu detectoare, trebuie folosită noțiunea de spectrometria activării, întrucît aceasta este analoagă în principiu cu spectrometria optică de emisie, spectrometria în infraroșu, spectrometria Raman etc. Eforturile cercetătorilor întreprinse asupra activării nucleare, combinate cu separările radiochimice și măsurătorile de radiații cu detectoare, au fost încununate de succes, obținîndu-se progrese deosebite în ceea ce privește realizarea de măsurători de mare sensibilitate.

Sînt cunoscute eforturile deosebite care se depun în cazul folosirii metodelor spectrometriei de masă și al altor metode pentru a se atinge nivelul de p.p.m. Analiza prin activare a arătat în mod concret că poate reduce greutățile întîmpinate în obținerea unei sensibilități mărite ajungîndu-se la realizarea unor analize la nivelul de 10 p.p.b., performanță care nu este accesibilă chimiei analitice clasice. În prezent, analiza prin activare a devenit metoda care oferă măsurători de mare precizie și de înaltă sensibilitate.

În următorii 10 ani aceste metode de analiză vor fi extinse spre determinarea exactă a elementelor în urme la nivelul p.p.b. prin coborîrea limitelor măsurătorilor pentru elementele anorganice cel puțin cu factorul 10; de asemenea, direcțiile de dezvoltare a analizei prin activare în următorii ani vor fi îndreptate pentru obținerea unei eficiențe economice în ceea ce privește operațiile de iradiere, pentru realizarea detectoarelor de mare sensibilitate și programarea cu computeri, pentru reproductibilitatea geometriei de măsurare etc.

Ingineria de concepție va fi astfel solicitată pentru dezvoltarea în viitor a acestei tehnici moderne de investigație de înaltă sensibilitate și precizie, care va deveni indispensabilă multor domenii ale științei și tehnicii.

Lucrările științifice comunicate în cadrul Conferinței internaționale asupra tendințelor moderne în analiza prin activare au arătat interesul crescînd și eforturile ce se depun pe plan internațional pentru ridicarea limitelor de sensibilitate și a preciziei măsurătorilor.

Volumul editat de T. Braun și E. Bujdosó prezintă un interes deosebit pentru specialiștii din țara noastră, în vederea promovării acestei metode moderne de analiză pe scară largă, metodă care în multe țări din lume și-a găsit un cîmp larg de aplicații.

VICTOR LAIBER
ANDREI GRIGORESCU
DUMITRU SĂNDULESCU

Modelarea matematică a unui reactor de polimerizare a etilenei la presiune ridicată

D.C. 66.023.001.57:66.095.26:672.742.2

Due to the necessity of a more efficient design, simulation, optimization and control of industrial high-pressure processes for polymerizing ethylene, mathematical modelling of this process becomes of great interest and in the same time solvable, using computer techniques. Starting from the global polymerization reaction kinetics, the model, based on the material and heat balance equations, permits to compute quantitative the process, which occurs in a multiple zone continuous-flow stirred tank autoclave reactor, with multiple ethylene feed and multiple injections of various catalysts in each zone. The model permits a zone -by-zone computation, solving simultaneously by a high speed convergency iterative technique for each j-th zone, (2 + j) nonlinear algebric equations. The computer program is written in FORTRAN IV—IBM-1800/TSX, requires less than 6 words and a single run for 3 zones takes less than 1 minute.

În scopul studierii şi simulării funcţionării unui reactor de polimerizare a etilenei la presiune înaltă, în lucrare se propune o modelare matematică a procesului de polimerizare, prin considerarea unui număr cît mai mare de parametri termodinamici, cinetici şi tehnologici. Această modelare permite, printre altele, o stabilire a mecanismelor de reacţie probabile, o perfecţionare a conducerii procesului în instalaţie atît prin stabilirea unui regim optim de debite şi temperaturi, cît şi prin alegerea unor promotori mai eficienţi în vederea unei optimizări a procesului de polimerizare.

Iniţial polimerizarea etilenei la presiune înaltă a fost aplicată industrial pe baze empirice. Condiţiile extreme de presiune şi dificultăţile studiilor de laborator explică lipsa datelor cinetice şi termodinamice, necesare pentru o proiectare raţională a instalaţiilor în faza de început a producţiei. Cercetările din ultimii ani permit stabilirea schemelor cinetice ale reacţiei şi calculul unor proprietăţi termodinamice ale sistemului etilenă—polietilenă, la temperatură şi presiune ridicate, iar perfecţionarea deosebită a metodelor fizice şi fizico-chimice de caracterizare a polietilenei permite aproape proiectarea macromoleculelor potrivite unor anumite scopuri.

Astfel, pe de o parte, este necesar să se remarce necesitatea obţinerii unor sorturi de polietilenă cu proprietăţi mecanice, optice, reologice, electrice, anumite, numai prin fixarea unor parametri tehnologici de funcţionare a instalaţiei de polimerizare, iar pe de altă parte, trebuie să se sublinieze importanţa unei dimensionări raţionale a reactoarelor şi a optimizării proceselor de polimerizare pe baza unor modele matematice cît mai corecte. Se poate afirma chiar necesitatea de conducere în timp real a instalaţiilor de polimerizare cu calculatoare electronice de proces, care necesită, de asemenea, modele matematice; indiferent de tipul schemelor cinetice sau de tipul reactoarelor, simularea acestor modele este practic posibilă prin aplicarea calculatoarelor electronice. În continuare, se încearcă stabilirea unui model matematic al unui reactor industrial multizonal de polimerizare a etilenei la presiune înaltă, de tip autoclav cu agitare.

Din datele de literatură cunoscute, apar în mod clar diferitele posibilităţi de rezolvare a problemei modelării matematice în funcţie de scopul urmărit, respectiv, în funcţie de tehnologia aplicată. Astfel, se pot distinge patru tipuri de modele matematice aplicate, tratată în continuare într-o formă simplificată, cu sublinierea că în lucrările cunoscute nu se indică modele de simulare sau de reglare „on-line" ale reactoarelor de polimerizare cu un calculator de proces.

Modelele generale analitice corespund unei rezolvări pur matematice a problemei reactoarelor de polimerizare.

Modelul unui reactor discontinuu de polimerizare a fost elaborat de către D e t t m a r [1] în anul 1963, pornind de la o schemă cinetică generală care cuprinde reacţiile de iniţiere, de propagare, de transfer şi de întrerupere (terminare). Prin rezolvarea modelului, s-a urmărit determinarea concentraţiilor iniţiale necesare de monomer, promotor şi agent de reglare a lanţului, precum şi a unei succesiuni în timp în ceea ce priveşte completarea etilenei consumate, în scopul obţinerii unei distribuţii optime a maselor moleculare.

Discontinuitatea procesului a condiţionat elaborarea unui model matematic de forma unui sistem de ecuaţii diferenţiale care descrie dinamica comportării reactorului în stare nestaţionară. Sistemul, constituit din ecuaţiile de bilanţ pentru monomer, regulator de lanţ, promotor şi toate speciile de radicali şi polimeri de lungimi diferite ale catenelor, a fost, evident, atît de extins, încît nu putea fi rezolvat nici pe cele mai mari calculatoare electronice. Pentru reducerea acestui sistem „infinit" de ecuaţii diferenţiale, la unul rezolvabil, structura macromoleculară a polimerului nu s-a caracterizat prin concentraţiile individuale ale tuturor speciilor de polimeri, ci cu ajutorul unor parametri statistici.

Astfel, curba de distribuţie a fost caracterizată prin abatere, medie pătratică şi înclinare. Cu ajutorul acestora, distribuţia se poate defini utilizîndu-se iniţial o dezvoltare în serie Gram — Charlier. Introducerea în calcul a unor funcţii „generatoare" permite reducerea sistemului „infinit" de ecuaţii diferenţiale ordinare la un sistem format din cîteva ecuaţii cu derivate parţiale, care la rîndul lui funcţionează ca un sistem generator şi din care se pot deduce ecuaţii diferenţiale ordinare pentru momentele de putere a distribuţiei. Din acestea se obţin apoi parametrii statistici ai curbei diferenţiale a distribuţiei maselor moleculare.

În principiu, aceeaşi tehnică a fost utilizată în anul 1966 de către G i l l e s şi S c h u c h m a n n [2] la modelarea comportării dinamice a unui reactor tubular de polimerizare a etilenei în prezenţă de oxigen. În scopurile practice urmărite, sistemul este considerat staţionar şi se admit şi unele simplificări. Astfel, se consideră constantele de viteză independente de presiune, iar greutatea specifică şi căldura specifică drept constante.

Un an mai tîrziu, G i l l e s şi K n ö p p [3] modelează comportarea dinamică a unui reactor de tip autoclav cu agitare, pentru polimerizarea etilenei în prezenţa oxigenului, făcînd simplificările amintite anterior. Procesul a fost din nou considerat nestaţionar, iar bilanţurile s-au exprimat printr-un sistem de circa 10 000 de ecuaţii diferenţiale simultane, care, evident, nu se puteau rezolva. Într-o altă lucrare, [4] aceiaşi

autori utilizează, de asemenea, momentele statistice de ordin zero ale distribuției și iau în considerare probabilitățile ca un radical de propagare sau o macromoleculă să corespundă unui grad de polimerizare anumit la timpul t, observînd că valorile concentrațiilor radicalilor și macromoleculelor sînt proporționale cu frecvențele gradelor de polimerizare respective. Autorii prezintă o analiză matematică a celor mai corespunzătoare dezvoltări în serie și simplifică sistemul la cîteva ecuații diferențiale simultane rezolvate prin integrare Runge — Kutta pe un calculator IBM 7090.

Toate lucrările menționate servesc unor simulări calitative ale efectelor modificării variabilelor de intrare, inclusiv a constantelor cinetice, asupra conversiei monomerului și a proprietăților macrostructurale ale polimerilor. Nu se specifică în aceste lucrări rezultatele comparabile cu cele obținute experimental, iar în majoritatea cazurilor, constantele cinetice sînt alese doar pentru a ilustra calculul, ele fiind foarte diferite de valorile menționate în lucrările experimentale.

Modelele analitic-statistice corespund introducerii unor constante cinetice determinate prin regresie din datele experimentale de laborator.

Considerînd procesul de polimerizare în regim staționar, T h i e s și S c h o e n e m a n n [5] formulează în anul 1972 modelul unui reactor de polimerizare a etilenei în prezență de oxigen. În cazul unui reactor cu agitare, sistemul „infinit" al ecuațiilor de bilanț conține doar ecuații algebrice. Autorii extind modelul luînd în considerare opt reacții elementare și utilizează aceeași tehnică de reducere a sistemului de ecuații, ca și ceilalți autori menționați. De data aceasta scopul fiind compararea modelului cu rezultatele experimentale, ei au determinat experimental constantele de viteză de formă Arrhenius, însă le-au corectat ulterior printr-o regresie care include corecțiile de presiune și de viscozitate. Desigur, în acest fel modelul concordă relativ bine cu determinările experimentale (abaterea conversiei calculate de la valoarea experimentală este de 20%), însă concordanța, evident, nu este suficientă de exemplu, pentru conducerea în timp real a procesului cu un calculator electronic.

Reactoarele bizonale au fost analizate pentru prima oară în anul 1970 de către R ă t z s c h și colaboratorii [6] pornind de la un model matematic elaborat de T h i e l e pentru polimerizarea stirenului într-un reactor continuu. Pentru calculul distribuției maselor moleculare se ia în considerare o distribuție specifică a timpilor de staționare în interiorul unei zone, însă pentru a se obține rezultate comparabile cu cele experimentale constantele cinetice se calculează printr-o iterație pentru prima zonă. Aceleași constante cinetice dau rezultate cu totul nesatisfăcătoare în condițiile celei de-a doua zone, fiind necesară din nou ajustarea unor factori de eficiență ai descompunerii promotorului, pentru a se obține în final estimarea corectă a distribuției maselor moleculare. Chiar autorii afirmă însă că mai sînt necesare multe experimentări și corecții matematice pentru a ajunge la rezultate corecte.

Modelele statistice corespund aplicării metodelor de statistică matematică.

Fiind un proces deosebit de complex și condițiile de lucru nepermițînd experimentări și analize în condiții identice cu cele industriale, procesul de polimerizare a etilenei într-un reactor multizonal corespunde desigur unei modelări statistice. Un astfel de model de tip regresional a fost propus de către L a i b e r, [7] în anul 1974, și are avantajul că poate fi elaborat relativ rapid, pe baza datelor curente de funcționare a instalației.

Modelul se compune practic dintr-un sistem de ecuații de regresie prin care se corelează individual conversia, masa moleculară medie numerică și gravimetrică (sau raportul lor, adică gradul de polidispersie), precum și alți indici de control curent al calității sau proprietății de utilizare cu parametri tehnologici.

Evident, astfel de modele trebuie elaborate pentru fiecare tip constructiv de reactor, tip de promotor și fiecare tip de polimer în parte și nu pot servi la simulări sau pentru proiectare; în schimb, prezintă avantajul că se pot ușor optimiza regimurile de fabricație cu ajutorul acestor sisteme, cuplate cu restricțiile tehnologice ale procesului și calitative ale produsului. În acest caz, optimizarea corespunde la stabilirea condițiilor de maxim al conversiei, iar tehnica de optimizare va depinde de forma liniară sau neliniară a ecuațiilor de regresie cu maximum de semnificație (prin testare statistică), care vor permite aplicarea unei programări lineare sau, respectiv, a unor tehnici cu gradienți.

Modelele de bilanț corespund introducerii ecuațiilor de bilanț de masă și energie.

Problema proiectării unor reactoare de polimerizare sau a optimizării unor instalații, în vederea măririi capacității și eficienței lor economice, se pune întotdeauna în limitele principalilor parametri tehnologici care definesc anumite sorturi. Astfel, presiunea variază în instalațiile tehnologice în mod normal între 1 300 și 1 400 atm, mai rar pînă la 1600 atm. Temperaturile minime variază în jur de 175°C și sînt determinate de domeniul de descompunere a promotorilor industriali. Temperaturile maxime sînt limitate de domeniul reacțiilor de descompunere, care încep la circa 290°C. În aceste domenii se obțin toate sorturile comerciale de polietilenă de joasă densitate.

Ceea ce interesează, deci, la modelele de simulare în acest caz, sînt bilanțurile de monomer, promotor și energie și mai puțin proprietățile de structură a polimerului.

Un exemplu tipic pentru un astfel de model este cel utilizat de S t e i n e r [8] pentru optimizarea costurilor unei instalații de polimerizare a etilenei în prezența oxigenului încă din faza de proiectare. Se utilizează expresii cinetice și termodinamice pentru reacția globală de polimerizare și se simulează modelul, în vederea obținerii unor valori pentru conversia etilenei și pentru temperatura necesară de alimentare a etilenei, care, introduse în calculele costurilor, permit stabilirea parametrilor optimi atît pentru cazul în care se urmărește producția maximă, cît și pentru cazul cînd funcția — obiectiv este valoarea maximă a beneficiilor.

MODELUL MATEMATIC AL PROCESULUI

Principii de modelare

Din datele indicate rezultă cîteva concluzii esențiale și de care se va ține seama la modelarea matematică a procesului.

Cele mai complete modele cinetice sînt, evident, cele care includ și reacțiile de transfer de lanț inter- și intramolecular, condiționînd astfel apariția ramificațiilor cu lanțuri scurte, respectiv, lungi; în unele cazuri se includ, de asemenea, și reacții de descompunere, în special fragmentarea β, care duc la apariția grupelor terminale nesaturate, deoarece în acest fel devine posibilă caracterizarea structurii și, implicit, a proprietăților polimerului.

De fapt, aceste condiții indicate pentru un model cinetic complet nu corespund cazului practic, deoarece caracteristicile cinetice și termodinamice ale reacțiilor elementare nu sînt cunoscute. Deși există studii experimentale în acest domeniu, valorile indicate diferă foarte mult de la un cercetător la altul, chiar în cazul unor condiții de lucru analoage; se subliniază astfel imposibilitatea utilizării mărimilor indicate în alte modele cinetice, decît în cele care au fost stabilite prin metode statistice. Din această cauză, probabil, nu se cunosc modele care să permită calculul apriori al unor proprietăți importante de structură a produsului pentru o instalație proiectată și care să fie verificate de rezultatele obținute.

Rezultă evident că modelele cinetice complexe pot fi concordante cu un proces oarecare de polimerizare, numai în cazul în care coeficienții cinetici sînt „adaptați" iterativ, statistic sau regresional, proceselor corespunzătoare observate experimental. Este evident, însă, faptul că pentru reactoare multizonale aceste tehnici nu sînt aplicabile, deoarece nu se pot cunoaște caracteristicile de structură ale polimerului format în fiecare zonă în parte și, ca atare, nici constantele cinetice și termodinamice, care diferă de la zonă la zonă, nu pot fi „adaptate" în sensul arătat.

După cum s-a menționat, modelul conceput în această lucrare are ca scop posibilitatea efectuării unor calcule de optimizare a reactoarelor multizonale prin simularea efectelor distribuției alimentării cu etilenă și promotor de-a lungul reactorului asupra profilului de temperatură din reactor și asupra conversiei în polimer; în același timp, modelul permite o reglare a reactorului în timp real de către un calculator de proces. Desigur, domeniile de presiune și temperatură corespund limitelor cunoscute în funcționarea obișnuită și, deci, modelul exclude reacțiile de transfer și de descompunere care, în aceste condiții de lucru, nu influențează conversia monomerului, consumul de promotor și regimul de temperatură în reactor.

Mecanismul și cinetica reacției de polimerizare

Pentru stabilirea modelului matematic al reactorului se poate considera schema cinetică redată în tabelul 1 [9]:

Tabelul 1

Reacțiile elementare	*Ecuația de viteză*
Reacția de descompunere a promotorului K $K \xrightarrow{k_d} 2\ R.$	$r_d = 2\ k_d\ [K]$
Reacția de inițiere a lanțurilor $R. + M \xrightarrow{k_i} P_1.$	$r_i = k_i\ [R.]\ [M]$
Reacția de propagare $P_i. + M \xrightarrow{k_p} P_{i.+1}$	$r_p = k_p\ [P_i.]\ [M]$
Reacția de întrerupere $P_i. + P_j. \xrightarrow{k_t} P_{i+j}$	$r_t = k_t\ [P_i.]\ [P_j.]$

Pe baza condițiilor de cvasistaționaritate se poate scrie ecuația formală: $2\ k_d\ [K] = k_t\ [P.]^2$, respectiv, pentru concentrația de cvasistaționaritate $[P.] = \sqrt{\frac{2k_d}{k_t}}\ [K]$ și astfel ecuația vitezei totale de polimerizare corespunde la [10]:

$$r_{tot} = -\frac{d[M]}{dt} = k_p\ [P]\ [M] =$$

$$= k_p \sqrt{\frac{2k_d}{k_t}}\ K\ [M] = kM\ \sqrt{K} \qquad (1)$$

Desigur, ecuația de viteză totală corespunde cazului simplu limită și poate fi completată cu mărimile caracteristice mecanismelor diferite de întrerupere și pentru diferitele reacții

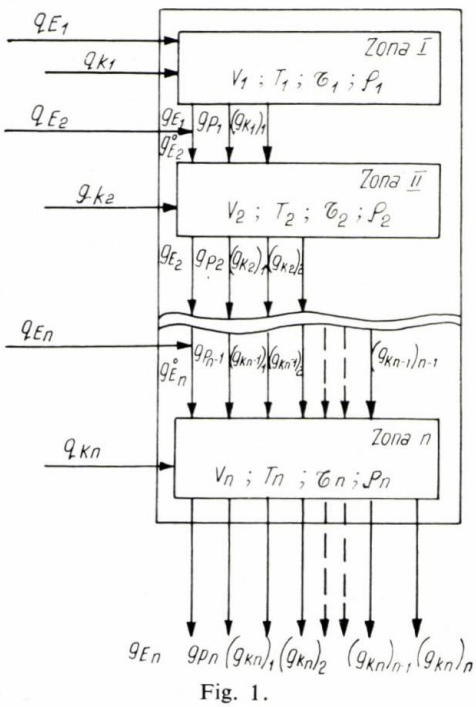


Fig. 1.

posibile de dispariție a radicalilor de inițiere formați din promotor. În cazul utilizării unor promotori diferiți ($i = 1 \div n$), se poate observa imediat posibilitatea de aplicare a ecuației de viteză totală sub forma:

$$r_{tot} = k_p \sqrt{\frac{2}{k_t} \sum_{i=1}^{i=n} \varphi_i\ k_{di}\ [K_i]\ [M]} \qquad (2)$$

în care suma este extinsă la reacțiile de descompunere cu factorii de eficacitate φ_i ai celor n promotori.

Modelul reactorului de polimerizare

Reactorul multizonal de tip autoclav cu agitator poate fi reprezentat matematic printr-o serie de reactoare cu volume diferite, admițînd imposibilitatea de amestecare a produsului format într-o zonă cu produsul zonelor anterioare.

Pornind de la ecuația generală de bilanț de masă al reactorului continuu, admițînd o amestecare ideală și considerîndu-l în stare staționară, pentru fiecare specie i, ecuația de bilanț de masă este:

$$\frac{A}{V}\ (g_i^\circ - g_i) + \frac{1}{\rho} \sum_{j=1}^{m} r_{ij} = 0.$$

Considerînd timpul de staționare în reactor $\tau = \frac{V}{A}$, ecuațiile de bilanț de masă corespund la:

— pentru monomer (etilenă, E):

$$(g_E^\circ - g_E) = k_p \sqrt{\frac{2}{k_t} \sum_{i=1}^{n} \varphi_i\ k_{di}\ g_{Ki}\ \rho g_E \tau}$$

— pentru promotorul i:

$$(g_{Ki}^\circ - g_{Ki}) = k_{di}\ \tau\ g_{Ki}$$

În toate ecuațiile indicate, densitatea amestecului de reacție este o funcție de compoziție: $\rho = f(g_E, \rho_E, \rho_P)$, în care ρ_E, ρ_P sînt densitățile monomerului și polimerului, ambele fiind funcție de presiune și temperatură $\rho = \rho\ (T, p)$.

Cunoscînd astfel debitul gravimetric de alimentare a reactorului, timpul de staționare este reprezentat printr-o funcție de presiune și temperatură $\tau = \tau\,(p, T)$.

Păstrînd ipotezele privind agitarea ideală, în ecuația generală a bilanțului termic se reduc termenii referitori la gradienții de temperatură și de presiuni.

Luînd în considerare entalpia medie de polimerizare ΔHp, pentru conversia etilenei în cursul reacției de polimerizare se obține expresia:

$$(g_E^0 - g_E) = -\frac{c_{pE}}{\Delta H_p}\ (T - T^0) - \frac{CS(T - T_a)}{\rho A}$$

în care mărimile termodinamice sînt funcție de presiunea și temperatura de lucru: $c_{pE} = c_{pE}\ (p, T)$, respectiv $\Delta H_P = \Delta H_P\ (p, T)$. Trebuie să se remarce faptul că valoarea termenului corespunzător transferului caloric este neglijabilă pentru diferențele observate de $T - T_a \approx 50 - 80°$ și pentru grosimile relativ mari ale pereților autoclavei [11].

Ecuația de bilanț stabilită astfel permite reprezentarea modelului matematic al reactorului cu n zone, n tipuri de promotori și n alimentări de monomer, după cum se indică în figura 1.

Sistemul de ecuații conține $\sum_{j=1}^{n} (2 + j)$ ecuații de bilanț de forma:

$$(g_{E_1}^0 - g_{E_1}) = k_{p_1} \sqrt{\frac{2\ \varphi_1\,(k_{d_1})_1 (g_{K_1})_1}{k_{t_1}}}\ \bar{\rho}_1\ \tau_1\ g_{E_1}$$

$$(g_{K_1}^0 - g_{K_1}) = (k_{d_1})\ \tau_1\,(g_{K_1})_1$$

$$(g_{E_1}^0 - g_{E_1}) = -\frac{c_{pE_1}}{\Delta H_{P_1}}\ (T_1 - T_1^\circ)$$

$$(g^0_{E2}-g_{E2})=k_{p2}\sqrt{\frac{2}{k_{t2}}[\varphi_1(k_{d2})_1(g_{K2})_1+\varphi_2(k_{d2})_2(g_{K2})_2]}\,\bar{\rho}_2\tau_2 g_{E2}$$

$$(g^0_{K2})_1-(g_{K2})_1=(k_{d2})_1\ \tau_2(g_{K2})_1$$

$$(g^0_{K2})_2-(g_{K2})_2=(k_{d2})_2\ \tau_2(g_{K2})_2$$

$$(g^0_{E2}-g_{E2})=-\frac{c_{pE2}}{\Delta H_{P2}}\left[(T_2-T_2^0)\frac{q_{E2}}{G_2}+(T_2-T_1)\frac{q_{E1}}{G_2}\right]$$

$$(g^0_{En}-g_{En})=$$

$$=k_{pn}\sqrt{\frac{2}{k_{tn}}[\varphi_1(k_{dn})_1(g_{Kn})_1+\varphi_2(k_{dn})_2(g_{Kn})_2+\ldots\varphi_n(k_{dn})_n(g_{Kn})_n]}\cdot$$

$$\cdot\bar{\rho}_n\tau_n g_{En}$$

$$(g^0_{Kn})_1-(g_{Kn})_1=(k_{dn})_1\tau_n(g_{Kn})_1$$

$$(g^0_{Kn})_2-(g_{Kn})_2=(k_{dn})_2\tau_n(g_{Kn})_2$$

$$(g^0_{Kn})_n-(g_{Kn})_n=(k_{dn})_n\tau_n(g_{Kn})_n$$

$$g^0_{En}-g_{En}=-\frac{c_{pEn}}{\Delta H_{Pn}}\left[(T_n-T_n^0)\frac{q_{En}}{G_n}+\right.$$

$$\left.+(T_n-T_{n-1})\frac{q_{E1}+q_1E_2+\ldots+q_{En-1}}{G_n}\right]$$

Substituind ecuațiile explicitate pentru $(g_{Kj})_i$ în ecuațiile bilanțului de monomer, sistemul se reduce la $(2j)$ ecuații algebrice care se pot rezolva independent, cîte două pentru fiecare zonă.

Pentru o presiune dată, împreună cu toate celelalte condiții inițiale, se consideră că fiecare subsistem format din două ecuații, una de bilanț de masă a etilenei și una de bilanț termic, cuprinde două necunoscute: temperatura de reacție T_j și concentrația finală a etilenei g_{Ej} (din care se calculează conversia reacției de polimerizare). Ambele ecuații ale subsistemelor sînt evident nelineare. Ecuația bilanțului de masă conține g_{Ej} și în expresiile lui $\bar{\rho}_j$ și $\bar{\tau}_j$, iar T_j apare în exponenții expresiilor constantelor de viteză de tip Arrhenius. În bilanțul termic, de asemenea, c_{pEj} și ΔH_{Pj} sînt funcții de T_j. Evident, acest sistem de ecuații transcedentale se poate rezolva doar prin iterație.

Algoritmul de calcul

Din considerațiile prezentate rezultă că programul de calcul se bazează pe următoarele date:

Parametri cinetici: factorii preexponențiali ai constantelor de viteză a reacțiilor de descompunere a promotorilor, de propagare și de întrerupere, energiile și volumele de activare a reacțiilor indicate și factorii de eficacitate a reacțiilor de descompunere a promotorilor.

Parametri tehnologici: debitele (gravimetrice) de alimentare cu monomer și promotor în fiecare zonă a reactorului, volumele zonelor din reactor, presiunea în reactor, concentrația inerților în monomer, temperatura monomerului la alimentarea în zona respectivă a reactorului.

Pentru prima zonă a reactorului se presupune temperatura T_1 valoare care este introdusă în următoarele ecuații de calcul al mărimilor termodinamice:

– valoarea căldurii specifice a etilenei corespunde ecuației indicate de Steiner și Thies [8].

$$c_{pE1\,(\mathrm{kcal/kg.grd})}=0{,}60195-2{,}6559.10^{-5}p+$$

$$+4{,}4822.10^{-4}\left(\frac{T_1-T_1^\circ}{2}-273{,}15\right)$$

(valoarea medie între temperatura de intrare și de ieșire din zona 1) cu p(atm) și $T(K)$

– valoarea entalpiei de polimerizare corespunde ecuației indicate de Steiner și Thies [8]:

$$\Delta H_{P1\,(\mathrm{kcal/kg})}=$$

$$=-1{,}05\left[718{,}6+0{,}05\left(\frac{T_1-T_1^\circ}{2}-273{,}15\right)+0{,}025\,p\right]$$

cu p(atm) și $T(K)$.

Din bilanțul termic se calculează concentrația finală a etilenei la ieșirea din prima zonă g_{E1}:

$$(g_{E1})_{\mathrm{term}}=g^0_{E_1}+\frac{c_{pE1}}{\Delta H_{P1}}(T_1-T_1^0)$$

Operația următoare de calcul corespunde bilanțului de masă: volumele specifice pentru etilenă și polietilenă, v_{E1} și v_{P1}, în condițiile de lucru corespunzătoare primei zone de reactor, corespund ecuațiilor indicate [8].

$$v_{E1}\left(\frac{\mathrm{m^3}}{\mathrm{kg}}\right)=$$

$$=\frac{1}{1995{,}85-601{,}2\lg\frac{p}{1000}+593{,}3\lg\frac{1}{T_1}-335{,}8\lg\frac{p}{1000}\lg\frac{1}{T_1}}$$

$$v_{P1}\left(\frac{\mathrm{m^3}}{\mathrm{kg}}\right)=1{,}152.10^{-3}+7{,}10^{-7}\ T_1-5{,}3.10^{-8}\ p$$

cu p(atm) și $T(K)$.

Pentru densitatea medie a amestecului în prima zonă se poate aplica ecuația:

$$\bar{\rho}_1=\frac{1}{v_{E1}(g_{E1}+g_I)+v_{P1}(1-g_{E1}-g_I)}$$

Se calculează constantele de viteză în condițiile de lucru:

$$(k_{dj})_i=(k^\infty_{dj})_i\ \exp\left(-\frac{E_{di}}{RT_j}-\frac{\Delta v^{\ddagger}_{di}\ (p-1000)}{RT_j}\right)$$

cu condiția evidentă $j\geqslant i$. Pentru prima zonă: $(k_{d1})_1$. Concentrațiile inițiale de promotor se calculează la intrarea în fiecare zonă $i=j$:

$$(g_{Kj})_i=\frac{(q_{Kj})_i}{\sum_{j=1}^{i}q_{Ej}},$$

iar concentrația etilenei la intrarea în prima zonă a reactorului corespunde la:

$$g^0_{E_1}=1-g_I-(g^0_{K_1})_1$$

Constanta de viteză de polimerizare în prima zonă este dată de ecuația:

$$k_{p1}=k_p^\infty\sqrt{\frac{2\ \varphi_1\ (k^\infty_{d_1})_1}{k_t^\infty}}\exp\left\{-\frac{E_p+0{,}5\ E_{d_1}-0{,}5\ E_t}{RT_1}-\right.$$

$$\left.-\frac{(\Delta v_p^{\ddagger}+0{,}5\ \Delta v^{\ddagger}_{d_1}-0{,}5\ \Delta v_t^{\ddagger})\ (p-1000)}{RT_1}\right\}$$

Timpul de staționare în prima zonă:

$$\tau_1=\frac{\bar{\rho}_1\ V_1}{q_{E1}+(q_{K1})_1}$$

permite calculul concentrației finale de promotor 1 în această zonă:

$$(g_{K1})_1=(g^0_{K1})_1/(1+(k_{d1})_1\ \tau_1),$$

iar concentrația finală de etilenă la ieșirea din prima zonă este dată, astfel, de expresia:

$$(g_{E1})_{\mathrm{cin}}=\frac{g^0_{E1}}{1+k\ \tau_1\bar{\rho}_1\sqrt{(g_{K1})_1}}$$

care duce la o valoare diferită de cea calculată prin bilanțul termic pentru temperatura T_1 presupusă.

Se modifică succesiv T_1 pînă cînd valoarea absolută a diferenței $(g_{E_1})_{term} - (g_{E_1})_{cin}$ este minimă, respectiv pînă la valoarea la care deci iterația devine divergentă.

Programul permite calculul unor date cinetice suplimentare ale reacțiilor:

– viteza reacției de inițiere:

$$(r_{d_1})_1 = - k_{d_1} \bar{\rho}_1 \, (g_{K_1})_1$$

– viteza totală de polimerizare:

$$(r_{p_1}) = - k_1 \, \bar{\rho}_1^2 g_{E_1} \sqrt{(g_{K_1})_1}$$

– conversia monomerului:

$$x_{E_1} = \frac{g^0_{E_1} - g_{E_1}}{g^0_{E_1}}$$

– conversia promotorului:

$$(x_{K_1})_1 = \frac{(g^0_{E_1})_1 - (g_{K_1})_1}{(g^0_{K_1})_1}$$

– debitul gravimetric de etilenă:

$$(G_E)_1 = g_{E_1} \, q_{E_1}$$

– debitul gravimetric de promotor 1:

$$(G_{K_1})_1 = (g_{K_1}) \, q_{E_1}$$

– debitul gravimetric de polietilenă:

$$(G_{p_1})_1 = (q_{E_1}) \, x_{E_1}$$

Datele calculate din prima zonă a reactorului constituie elementele de calcul al zonei următoare:

$$g^0_{E_2} = (G_{E_1} + g^0_{E_1} q_{E_2})/(q_{E_1} + q_{E_2})$$

unde $g^0_{E_1}$ este concentrația etilenei de alimentare cu o valoare identică pentru toate zonele reactorului.

Calculele se continuă pentru zona a doua în mod analog, cu observația complicației datorită introducerii unui promotor ș.a.m.d.

Pentru temperatura T_3 aleasă inițial se calculează o temperatură medie $\bar{T}_{30}$ între alimentare și zonă și o temperatură medie $\bar{T}_{32}$ între zonele 2 și 3 ale reactorului, care permit calculul mărimilor termodinamice și cinetice ale sistemului; se obține, astfel, concentrația etilenei la ieșirea din zona a treia din bilanțul termic cu ajutorul valorilor medii respective:

$$g_{E_3} = g^0_{E_3} + \frac{\bar{c}_{p_{30}}}{\Delta \bar{H}_{P_{30}}} (T_3 - \bar{T}_{30}) \frac{q_{E_3}}{G_3} + \frac{\bar{c}_{p_{32}}}{\Delta \bar{H}_{P_{32}}} (T_3 - T_2) \cdot \cdot \frac{q_{E_1} + q_{E_2}}{G_3}$$

Constantele de viteză pentru descompunerea celor trei promotori în zona a treia se calculează conform ecuației cunoscute; se calculează evident și densitatea și timpul de staționare în zonă, considerînd g_{E_3} cel rezultat din bilanțul termic.

Concentrațiile finale ale promotorilor se află prin ecuații similare cu ecuația cunoscută și se substituie în bilanțul etilenei din care se calculează o nouă valoare pentru g_{E_3}:

$$g_{E_3} = \frac{g^0_{E_3}}{1 + \sqrt{\frac{2 k^2_{p_3}}{k_{t_3}}} \bar{\tau}_3 \bar{\rho}_3 \sqrt{\varphi_1 (k_{d_3})_1 (g_{K_3})_1 + \varphi_2 (k_{d_3})_2 (g_{K_3})_2 + \varphi_3 (k_{d_3})_3 (g_{K_3})_3}}$$

Iterația pentru T_3 se execută așa cum s-a arătat pentru prima zonă pînă cînd practic g_{E_3} calculat din bilanțul cinetic și din bilanțul termic devin egali.

Pentru fiecare zonă sînt afișate principalele date cinetice și termodinamice, precum și conversiile relative și bilanțurile absolute de reactanți.

Descrierea programului de calcul

Modelul analitic al reactorului cu agitare, multizonal, de polimerizare radicalică a etilenei la înaltă presiune a fost transpus într-un program, denumit CIPOL, scris FORTRAN IV și rulat pe un calculator de proces IBM 1800/TSX în regim off-line. Din considerente de rezervare de memorie s-a considerat că pentru 1, 2 și 3 zone este mai avantajos ca buclele de iterație să se facă individual pe zone, însă pentru mai multe zone este mai avantajoasă utilizarea unei singure bucle duble, atît pentru iterație, cît și pentru calculul zonelor. Programul CIPOL este conceput pentru un reactor de cel mult 3 zone, cu restricția că în fiecare zonă să se injecteze doar un singur tip de promotor.

Metoda iterativă este concepută în așa fel, încît să se obțină o convergență rapidă, considerînd totodată că precizia de 1°C este suficientă în scopurile practice urmărite. Tehnica utilizată nu este o simplă incrementare în pași ficși a unei temperaturi inițializate, ci se incrementează și se decrementează adecvat ultima valoare iterată, în pași descrescători, ceea ce duce la o oscilare în jurul soluției, cu abateri absolute descrescătoare, ducînd la o convergență rapidă.

Programul CIPOL ocupă o memorie de sub 6K cuvinte și în varianta expusă calculul se efectuează în circa 0,5 min. Schema logică a programului este redată în figura 2.

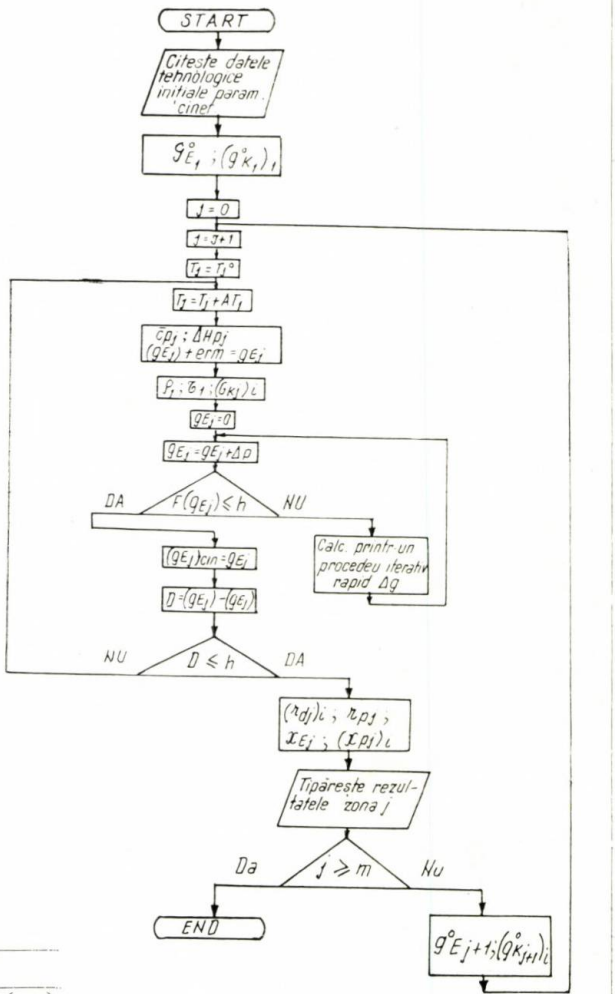


Fig. 2.

Tabelul 2

Rezultate	Zona I	Zona II	Zona III	Total
Temperatura de reacție, °C	144	255	271	—
Conversia etilenei, %	9,56	12,32	1,59	23,47
Conversia promotor I, %	79,25	74,95	99,95	100
Conversia promotor II, %	—	98,39	98,85	99,98
Conversia promotor III, %	—	—	58,36	58,36
Timp de staționare, s	27,32	7,10	3,83	38,25
Viteza globală de polimerizare, kg/m³	−6070	−34,443	−3168	−14560 (medie)
Precizia iterației*, %	0,045	0,0076	0,00074	—
Număr de iterații	30	25	42	97
Timp de calcul**, s	—	—	—	30

* Precizia iterației este exprimată ca abaterea procentuală a concentrației finale de etilenă pe zonă calculată din bilanțul cinetic, față de cea calculată din bilanțul termic.

** Timpul de calcul s-a determinat neincluzînd și timpul de afișare pentru rezultatele finale.

Exemplu de calcul

S-a simulat bilanțul cinetic și termodinamic într-un reactor cu trei zone. Datele inițiale au fost următoarele:

— concentrația etilenei: 98,5% C_2H_4
— presiunea în reactor: 1350 atm
— zonarea sectorului: zona I 63% (din volumul total)
zona II 24%
zona III 13%
— distribuția alimentărilor de etilenă:
zona I: 75% (din debitul gravimetric total de etilenă)
zona II: 25%
— temperaturile de alimentare: zona I 20°C
zona II 30°C
zona III 40°C
— distribuția alimentărilor de promotor:
zona I 94,8% (din debitul gravimetric total de promotor)
zona II 4,7%
zona III 0,5%

Constantele cinetice s-au luat din literatura existentă:

$(k_d^{\infty})_1 = 0{,}38 \cdot 10^{15}$ 1/s $\quad E_{d_1} = 29500$ kcal/kmol
$(k_d^{\infty})_2 = 0{,}13 \cdot 19^{16}$ 1/s $\quad E_{d_2} = 34300$ kcal/kmol
$(k_d^{\infty})_3 = 0{,}70 \cdot 10^{16}$ 1/s $\quad E_{d_3} = 38000$ kcal/kmol
$\Delta v_d^{\neq} = 5$ cm³/mol
$\Delta v_p^{\neq} = -15{,}6$ cm³/mol
$\Delta v_t^{\neq} = -14{,}6$ cm³/mol
$k_p^{\infty} = 7000$ m³/kmol. s $\quad E_p = 7000$ kcal/kmol
$k_t^{\infty} = 2000$ m³/kmol. s $\quad E_t = 0$

Factorii de eficacitate a descompunerii promotorilor s-au considerat 0,9. Temperaturile inițiale de la care s-au pornit iterațiile pe zone au fost 200, 300 și respectiv, 350°C. Ținînd seama de necesitatea unei prelucrări foarte rapide a datelor, cît și de limitele de precizie a temperaturii, s-a ales pasul de iterație în așa fel încît numărul de iterații s-a redus la un minim, fără posibilitatea de apariție a unor divergențe în domeniile normale ale promotorilor cinetici. Rezultatele calculelor sînt redate în tabelul 2.

CONCLUZII

Modelul matematic al procesului de polimerizare permite simularea pe un calculator numeric a funcționării reactorului multizonal, determinate prin parametrii termodinamici, cinetici și tehnologici. Modelul permite, de asemenea, stabilirea valorilor unor mărimi cinetice prin adoptarea rezultatelor de calcul la datele experimentale.

Prin stabilirea efectului promotorilor asupra funcționării reactorului, modelul permite o posibilitate de alegere rațională atît a unor promotori mai eficace, cît și a unor regimuri optime de distribuție a etilenei și a promotorilor în diferitele zone.

De asemenea, modelul asigură o stabilire rațională a egimurilor de temperatură de alimentare a etilenei pe zone.

Se pot efectua ușoare modificări ale programului de calcul, asigurîndu-se posibilitatea de investigare a mecanismului de reacție. Astfel, de pildă, se poate studia concordanța modelului cu experimentul în cazul modificării ordinelor de reacție față de promotor sau monomer, atunci cînd se presupune existența unor reacții de inițiere indusă sau a unor reacții de transfer sau de întrerupere, cu participarea promotorului, respectiv a monomerului.

Se pot estima coeficienții de eficacitate a descompunerii promotorilor sau corectitudinea presupunerii unor reacții de întrerupere prin mecanisme diferite de cel prin combinare.

Modelul descris poate fi aplicat în scopul măririi capacităților de producție ale reactoarelor existente, sau în scopul optimizării regimurilor tehnologice; se pot stabili în mod judicios condițiile de funcționare pentru rezolvarea efectelor variațiilor de temperatură a monomerului la alimentarea în reactor și condițiile de funcționare în scopul sintezei unui polimer cu proprietăți prestabilite. În fine, se pot stabili consumurile de promotor pe reactor.

Desigur, validitatea rezultatelor obținute prin aplicarea modelului matematic descris depinde de exactitatea valorilor mărimilor cinetice și termodinamice utilizate în calcule.

Notații și simboluri

A — debit volumetric, L^3/t
c — concentrația, M/L^3;
c_p — capacitatea calorică la presiune constantă, energie/MT;
C — coeficient de transfer caloric, energie/L^2T;
E — etilenă;
E — energie de activare, energie/mol;
g — fracție gravimetrică;
G — debit gravimetric cumulat M/t;
H — entalpie molară, energie/mol;
k — constantă de viteză;
k^{∞} — factor preexponențial al constantei de viteză;
K — promotor de polimerizare;
M — monomer (în general);
p — presiune, M/LT^2;
P — polimer inactiv;
$P.$ — polimer activ;
q — debit gravimetric, M/t;
r — viteza de reacție, $M/L^3/t$;
$R.$ — radical liber provenit din promotorul peroxidic;
S — suprafața de transmisie a căldurii, L^2;
t — timp;
T — temperatura termodinamică K;
v — volum specific, L^3/M;
$\Delta v^{\neq}$ — variația de volum de activare, L^3/mol;
V — volum, L^3;
x — conversie;
ρ — densitate, M/L^3;
τ — timp de staționare, t;
φ — factor de eficiență a reacției de descompunere a promotorilor.

Indici

o — indice superior referitor la starea inițială;
a — indice inferior referitor la agentul de transfer termic;
d — indice inferior referitor la reacția de descompunere;
E — indice inferior referitor la etilenă;
i — indice inferior referitor la specia chimică sau la tipul promotorului peroxidic sau la reacția de inițiere a lanțului de reacție;
I — indice inferior referitor la inerți;
J — indice inferior referitor la zona reactorului;
K — indice inferior referitor la promotor;
p — indice inferior referitor la reacția de propagare;
P — indice inferior referitor la polimer inactiv;
t — indice inferior referitor la reacția de terminare;
$\overline{X}$ — valoare medie;
$[X]$ — concentrație molară, mol/L[3].

Bibliografie

1. Dettmar, H. K., Dechema-Monographien Verlag Chemie GmbH, Weinheim — **50**, 1963, p. 59.
2. Gilles, E. D. și Schuchmann, H., Chem. Ing. Techn., 38, nr. 12, 1966, p. 1278.
3. Gilles, E. D. și Knöpp, U., Regelungstechnik, **15**, nr. 5, 1967. p. 199.
4. Gilles, E. D. și Knöpp, U., Regelungstechnik, **15**, nr. 6, 1967, p. 262.
5. Thies, J. și Schoenemann, K. Chem. Ing. Techn., 44, nr. 18, 1972, p. 1072.
6. Rätzsch, M., Nitzsche, R. și Nitzsche, R., Plaste Kautschuk, **18**, nr. 6, 1971, p. 423.
7. Laiber, V., Mat. plastice, **11**, nr. 3, 1974, p. 140 și nr. 4, p. 201.
8. Steiner, R. și Thies, J. W., Chemiker-Zeitg/Chem. Apparatur **92**, nr. 18, 1968, p. 665.
9. Billmeyer, F. W., Textbook of Polymer Chemistry New York, 1962, p. 195.
10. Küchler, L., Polymerisationskinetik, Springer Verlag, Göttingen, 1951, p. 76.
11. * * * The Manufacturing of Polythene by ICI process, p. 1/13.

* * *

recenzie

* * * Radiochemical separation methods. Proceedings of the 7-th radiochemical conference. **Metode radiochimice de separare. Lucrările celei de-a 7-a Conferințe de radiochimie.** Editori T. Braun și E. Bujdosó. Budapesta, 1975, 535 pag.

Acest volum, editat în anul 1975 de Academia Kiadó din Budapesta, cuprinde textele lucrărilor prezentate la cea de-a 7-a Conferință de radiochimie care a avut loc la Mariánské Lázne (Cehoslovacia) în aprilie 1973.

Scopul principal al conferinței a fost discutarea metodelor radiochimice de separare utilizate pentru izolarea și identificarea produșilor de reacție nucleară. Au participat 150 de specialiști din peste 10 țări europene și au fost prezentate 73 de lucrări de specialitate din următoarele domenii: chimia extracției cu solvenți; chimia schimbătorilor de ioni; separări radiochimice; metode radioanalitice.

Dintre lucrările comunicate, de mare însemnătate teoretică și practică s-au dovedit următoarele:

O nouă metodă pentru determinarea constantelor de echilibru termodinamic în procesele de separare. Autori: Dj. M. Petković, A. Lj. Ruvarac — Iugoslavia.

Autorii au prezentat o nouă metodă de determinare a constantelor de echilibru termodinamic în procesele de schimb ionic și de extracție cu solvenți. Metoda descrisă este relativ simplă și rapidă și a fost aplicată cu succes la disocierea acizilor și a bazelor slabe. De asemenea metoda poate sta la baza descrierii diferitelor reacții chimice, a sistemelor eterogene și omogene, precum și la determinarea constantelor de echilibru termodinamic.

Aspecte teoretice privind utilizarea schimbului izotopic la sisteme lichide eterogene pentru separări radiochimice. Autor: S. Palágyi — Iugoslavia.

Metoda de schimb izotopic propusă de autor poate fi utilizată la sisteme lichide eterogene pentru separarea și îmbogățirea radionuclizilor și a elementelor obținute din specii chimice corespunzătoare. Procedeul termodinamic se poate aplica pentru separarea radionuclizilor cu radioactivitate slabă, obținîndu-se nu numai o separare specifică, ci și o îmbogățire simultană. De asemenea, timpul de măsurare a radioactivității poate fi scurtat în mod convenabil, iar precizia determinării poate fi îmbunătățită.

Extracția uraniului și a plutoniului cu oxizi terțiar-alifatici fosfinici. Autori: B. N. Laskorin, D. I. Skorovarov, E. A. Philippov, I. I. Volodin — U.R.S.S.

Lucrarea prezintă efectul structurii legăturii alchil în oxizi trialchilfosfinici (TAPO) asupra capacității de extracție a uraniului (VI) și a plutoniului (IV) în diferiți diluanți. Compușii U (VI) cu TAPO au fost izolați și caracterizați cu DTA și măsurători de spectre în infraroșu.

Influența geometriei fazei staționare asupra eficienței sistemelor cromatografice de extracție. Autori: S. Specht, R. F. Nolte, H. J. Born, — R.F.G.

Din lucrare reiese importanța mediului de extracție și a geometriei filmului asupra eficienței de separare, ilustrat prin exemplul de extracție cromatografică HDEHP—HCl Eu^{3+} și TBP HNO_3Sc^{3+}. Se descrie cinetica de schimb asupra reacției eterogene de transport-limită în faza apoasă. Se arată că efectele cineticii de schimb și modelele de curgere determină eficiența cromatografică a sistemului.

Separarea prin extracție cromatografică a uraniului, a plutoniului și a produselor de fisiune. Autori: S. Hübener, A. Hermann — R.D.G.

Se descrie metoda de extracție cromatografică pentru separarea plutoniului și a uraniului din probe de combustibil de uraniu iradiat. Tributilfosfatul fixat pe politetrafluoretilenă a fost folosit ca fază staționară, în HNO_3 de diferite concentrații — ca fază mobilă. S-a studiat, de asemenea, separarea plutoniului prin reducere cu H_2SO_3 în coloane experimentale. Metoda a fost aplicată la separarea combustibilului U/Mg iradiat cu Pu/U, în raportul 1 : 400.

Schimbători ionici selectivi conținînd fosfor în grupe funcționale. Autori: M. Marhol, H. Beranova, — R.S.C. și K. L. Gheng — S.U.A.

Lucrarea prezintă o serie de schimbători de ioni selectivi sintetizați de autori conținînd grupe funcționale de acizi fosfinic sau fosforic. S-a studiat selectivitatea de sorbție a ionilor de Sc^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Al^{3+}, La^{3+}, Pb^{+},[2] Co^{2+} și Ca^{2+} în mediu de 0,1—4,0 M HNO_3. Selectivitatea acestor schimbători în general scade în ordinea: Sc > Fe > In > Ga > Al > La > Pb > Cu > Co > Ca. Se observă mari diferențe de selectivitate în privința procedeelor de separare efectivă a scandiului din lantanide și galiului sau indiului din elemente bivalente. Separarea selectivă a acestor ioni din diferite amestecuri este, de asemenea, posibilă.

Schimb anionic în sisteme de solvenți micști. Schema de separare pentru 15 radionuclizi prin schimb ionic. Autori: M. Szlaurová, V. Koprda, M. Fojtik — Cehoslovacia.

Lucrarea prezintă schema de separare cantitativă a 15 radionuclizi, fiind stabilite condițiile optime de lucru pentru separare. Se menționează că procedeele de separare sînt reproductibile și practic cantitative.

Metodă de izolare radioizotopică din ținte de ciclotron. Autor: Yu. G. Sevastianov — U.R.S.S.

Autorul a studiat extracția titaniului și reniului cu solvenți care conțin oxigen (alcooli, cetone). Extracția din soluții alcaline sau acide cu solvenți conținînd oxigen a fost aplicată la izolarea radioizotopilor ^{44}Ti din scandiu iradiat și $^{183*184}Re$ din tantal și tungsten iradiat. Metodele de separare cu anionit au fost utilizate pentru prepararea radioizotopilor ^{57}Co și ^{58}Co din nichel sau fier iradiat și ^{65}Zn și ^{69}Zn din cupru sau galiu iradiat. Se arată că aceste metode se bazează pe stabilitățile diferite ale complecșilor cloranionici cu aceste elemente de tranziție. Lucrarea prezintă, de asemenea, caracteristicile tehnice ale izotopilor izolați.

VSEVOLOD RADCENCO

Optimizarea proceselor de lucru ale detentorului cu piston de medie presiune. II *

D.C. 621.65:681,142—52

The paper deals with the problem of the optimisation of the working processes of mean pressure piston expansion engine, solved by digital computer. There are analysed the influences of the most important construction and functional factors on the flue gases temperature, discharge and refrigerating power of the piston expansion engine. There has been appreciated the economic work of piston expansion engine based on a new criterion, namely refrigerating efficiency correlated with the exergetic efficiency.

Pe baza relațiilor de calcul enumerate în lucrările anterioare [3] a fost întocmit un program de studiu al unui detentor cu piston de medie presiune care echipează o fabrică de oxigen din țara noastră. Datele nominale de calcul sînt următoarele:
$p_1 = 50$ bar, $T_1 = 170°K$, $p_2 = 6$ bar, $\varepsilon_o = 6\%$, $\varepsilon_c = 20\%$, $n_d = 1{,}23$, $n_c = 1{,}08$, $\psi_a = 12\%$, $\psi_r = 5\%$ $\varphi_a = 1{,}04$, $\varphi_e = 1{,}06$, $\varphi_r = 0{,}96$, $k = 1{,}43$, $n = 250$ rot/min și $V_S = 1{,}08$ dm³ ($d = 85$ mm, $s = 190$ mm).

În calitate de parametru variabil principal al programului rezolvat cu ajutorul unui calculator electronic numeric IBM 360/40 a fost ales gradul de admisie ε_a.

În continuare sînt prezentate cele mai importante rezultate obținute pe baza programului de cercetare elaborat. Aceste rezultate pot constitui un punct de plecare în operațiile de proiectare ale detentoarelor cu piston de medie presiune.

Influența gradului de admisie ε_a

Alegerea gradului de admisie ε_a ca parametru principal în studiul efectuat este justificată de rolul important pe care îl joacă acest parametru în funcționarea detentorului cu piston. Influența lui ε_a este arătată în figura 1. Se constată că:

— creșterea lui ε_a este însoțită de variații ale temperaturilor în punctele caracteristice ale diagramei de calcul: T_a acuză o ușoară creștere tinzînd către T_1; T_d crește rapid în timp ce T_c scade iar T_2 prezintă inițial o ușoară scădere, atinge o valoare minimă $T_2^{min} = 112°K$ corespunzătoare lui $\varepsilon_a^{opt} = 25\%$ după care crește relativ repede (fig. 1,a);

— randamentul exergetic η_{ex} [2] prezintă o valoare maximă de 34,6% corespunzătoare lui ε_a^{opt}. Valorile relativ reduse ale lui η_{ex} sînt o consecință a faptului că, ponderea lucrului mecanic specific l_D este importantă situîndu-se în jurul valorii de 40%. Existența lui ε_a^{opt} este o consecință a faptului că, pentru această valoare, suma pierderilor cauzate de ireversibilitatea internă și externă la care se adaugă l_D este minimă. Într-adevăr, la creșterea lui ε_a pierderile în evacuare π_e cresc rapid în timp ce pierderile în destindere π_{qd} scad; dacă se ține seama și de faptul că l_D se reduce la mărirea lui ε_a afirmația de mai sus devine evidentă.

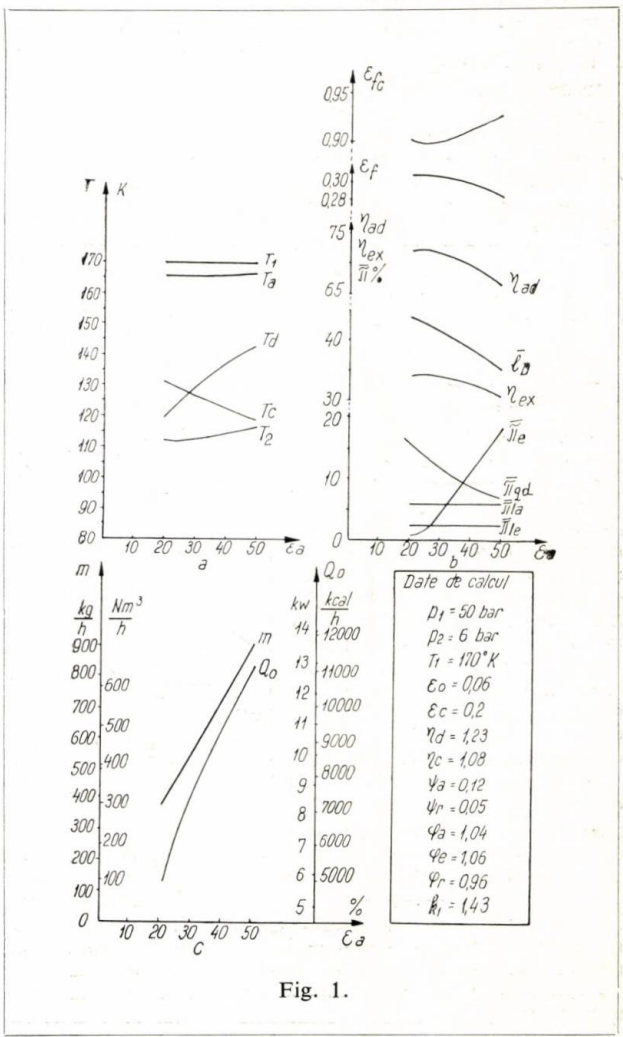


Fig. 1.

* Nota I, Rev. Chim., 26, nr. 6, 1975.

Pierderile datorită laminării în supape π_{la} și π_{le} nu sînt afectate de ε_a, iar pierderile în admisie π_a sînt practic neglijabile (fig. 1,b);

— eficiența frigorifică ε_{f_c} a ciclului Carnot de referință [3] prezintă o valoare minimă de 0,9 corespunzătoare lui ε_a^{opt}; deoarece eficiența frigorifică a ciclului cu detentor este $\varepsilon_f = \varepsilon_{f_c} \cdot \eta_{ex}$ se constată că legea de variație a lui η_{ex} este predominantă în raport cu cea a lui ε_{fc} astfel că și ε_f prezintă o valoare maximă de 0,312 corespunzătoare lui ε_a^{opt} (fig. 1,b);

— randamentul adiabatic η_{ad} prezintă, ca și ε_f, o valoare maximă corespunzătoare lui ε_a^{opt} ceea ce înseamnă că η_{ad} exprimă corect modificarea economicității detentorului cu piston la variația lui ε_a (fig. 1,b);

— debitul $\dot{m}$ și puterea frigorifică a detentorului $\dot{Q}_o$ cresc rapid o dată cu ε_a; pentru $\varepsilon_a^{opt} = 25\%$ se constată că $\dot{m} = 460$ kg/h iar $\dot{Q}o = 6\,500$ kcal/h = 7,5 kW (fig. 1,c).

Bilanțul pierderilor provocate de ireversibilitatea proceselor de lucru ale detentorului cu piston de medie presiune corelat cu efectul frigorific q_o realizat este arătat în figura 2. Spre deosebire de detentorul cu piston de înaltă presiune unde pierderile în admisie și evacuare au o pondere mare, în cazul detentorului de medie presiune aceste pierderi sînt reduse și anume $\bar{\pi}_a = 0{,}09\%$ și $\bar{\pi}_e = 1{,}4\%$; în schimb însă pierderea $\bar{\pi}_{qd}$ este foarte importantă și anume 13,6%. Pierderile datorită laminării în supape se ridică la $\bar{\pi}_{la} = 6{,}03\%$ și $\bar{\pi}_{le} = 2{,}4\%$. Observînd valoarea efectului mecanic al detentorului $\bar{l}_D = 42{,}59\%$ rezultă că $\eta_{ex} = 34{,}6\%$. Acest randament caracterizează lucrul mecanic minim al ciclului Carnot de referință $|l_{min_c}| = 61{,}5$ kJ/kg necesar pentru realizarea efectului frigorific $q_o = 55{,}5$ kJ/kg. Dacă se însumează puterea frigorifică specifică q_o cu căldura primită de gaz în timpul destinderii $q_d = 20{,}3$ kJ/kg rezultă valoarea lucrului mecanic specific efectuat de gaz $l_D = 75{,}8$ kJ/kg. În aceste condiții se constată că $\varepsilon_{f_c} = q_o/|l_{min_c}| = 0{,}9$ iar $\varepsilon_f = q_o/l_{To} = 0{,}312$, $l_{To} = 178$ kJ/kg fiind lucrul mecanic izotermic specific de destindere a gazului la temperatura mediului ambiant $T_o = 293°K$.

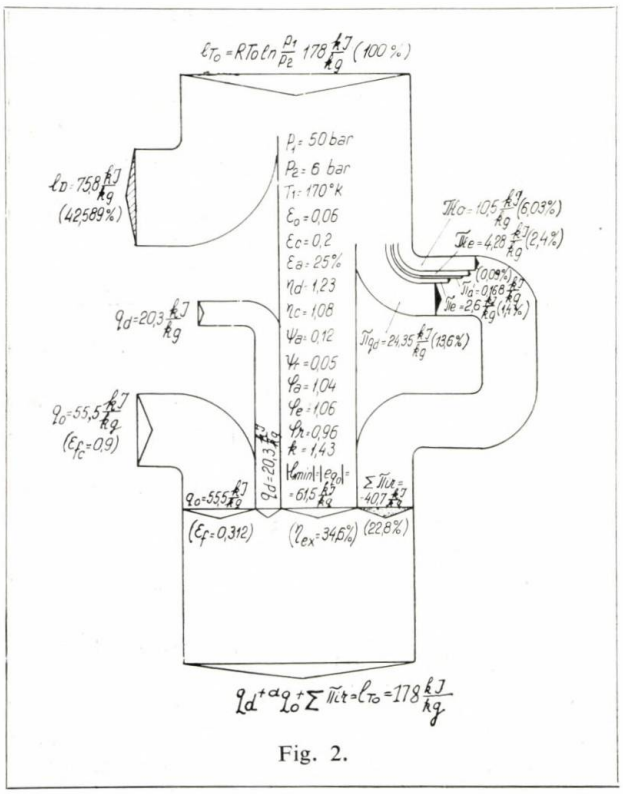


Fig. 2.

Influența presiunii inițiale p_1

Influența lui p_1, arătată în figura 3, este deosebit de importantă, și anume:

— pentru un ε_a dat creșterea lui $p_1 = 40 — 70$ bar determină reducerea temperaturii de evacuare T_2 (fig. 3,a);

— pentru un p_1 dat curba $T_2 = f(\varepsilon_a)$ prezintă un minimum corespunzător unui ε_a^{opt};

— creșterea lui p_1 determină reducerea gradului optim de admisie;

— deși duce la micșorarea lui T_2, mărirea lui p_1 afectează negativ economicitatea detentorului exprimată de $\varepsilon_f = \varepsilon_{fc} \cdot \eta_{ex}$; se constată că și η_{ad} definește corect modificarea economicității detentorului la variația lui p_1 (fig. 3,b);

— mărirea lui p_1 este însoțită de creșterea debitului și puterii frigorifice a detentorului cu piston exprimate sub formă adimensională: $\bar{m} = \dfrac{\dot{m}}{60 \cdot n \cdot V_S \cdot \rho_o}$ și $\bar{Q}_o = \dfrac{\dot{Q}_o}{60 \cdot n \cdot V_S \cdot p_o}$ (fig. 3,c).

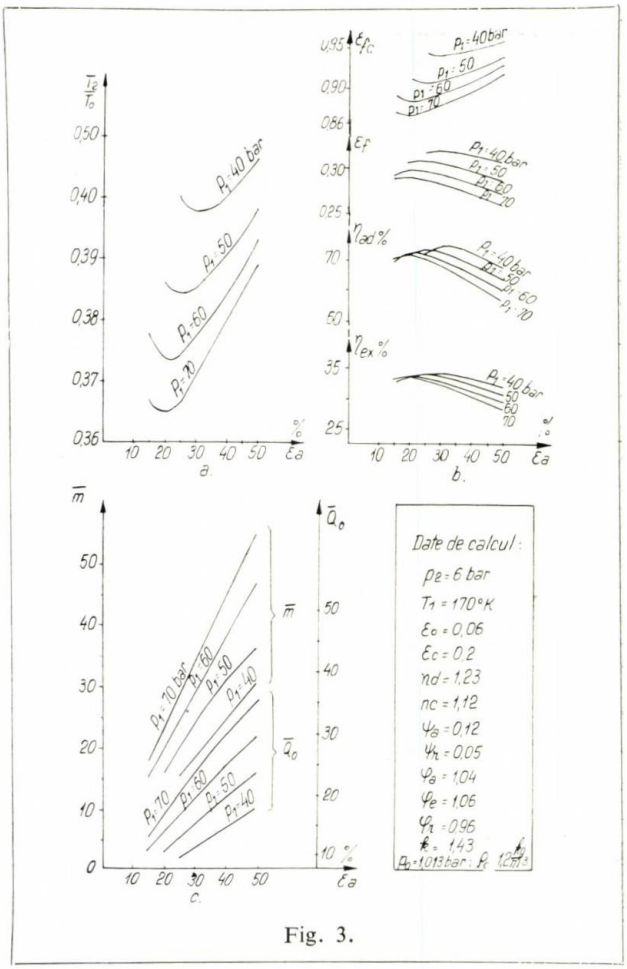


Fig. 3.

Influența temperaturii inițiale T_1

Deosebit de interesantă, influența temperaturii inițiale a gazului admis T_1, este arătată în figura 4. Se constată că:

— pentru un ε_a dat creșterea lui $\overline{T}_1 = T_1/T_o = 0{,}512—0{,}649$ determină mărirea temperaturii de evacuare T_2 (fig. 4,a);

— curbele $T_2 = f(\varepsilon_a)$ prezintă minime corespunzătoare aceleiași valori ε_a^{opt};

— spre deosebire de ε_{fc} care crește o dată cu T_1 și prezintă valori minime corespunzătoare aceluiași ε_a^{opt} mărimea η_{ex} scade la creșterea lui T_1 și prezintă valori maxime pentru ε_a^{opt} (fig. 4, b);

— deoarece $\varepsilon_f = \varepsilon_{fc} \cdot \eta_{ex}$ se ajunge la concluzia că economicitatea detentorului se îmbunătățește la mărirea lui T_1 în timp ce η_{ad} nu este afectat de variația lui T_1; rezultă deci că, în acest caz η_{ad} nu exprimă corect economicitatea detentorului cu piston. Ca și în cazul influenței lui p_1 se constată că mărimea ε_f prezintă valori maxime corespunzătoare însă aceleiași valori ε_a^{opt};

— în timp ce debitul detentorului scade la mărirea lui T_1, puterea frigorifică nu este afectată de variația lui T_1 (fig. 4,c).

Influența contrapresiunii p_2

Această influență este arătată în figura 5. Se constată că:

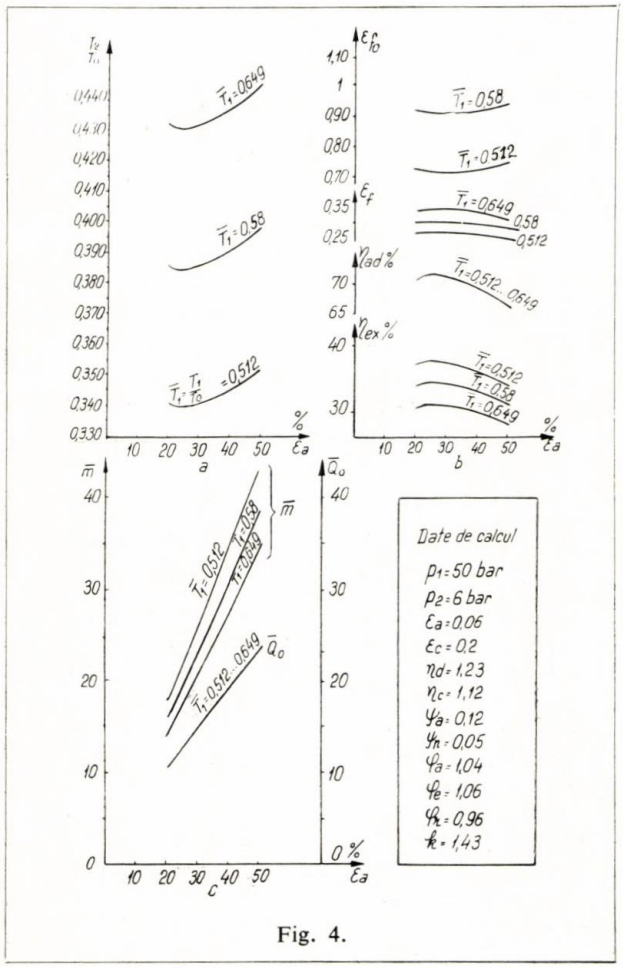


Fig. 4.

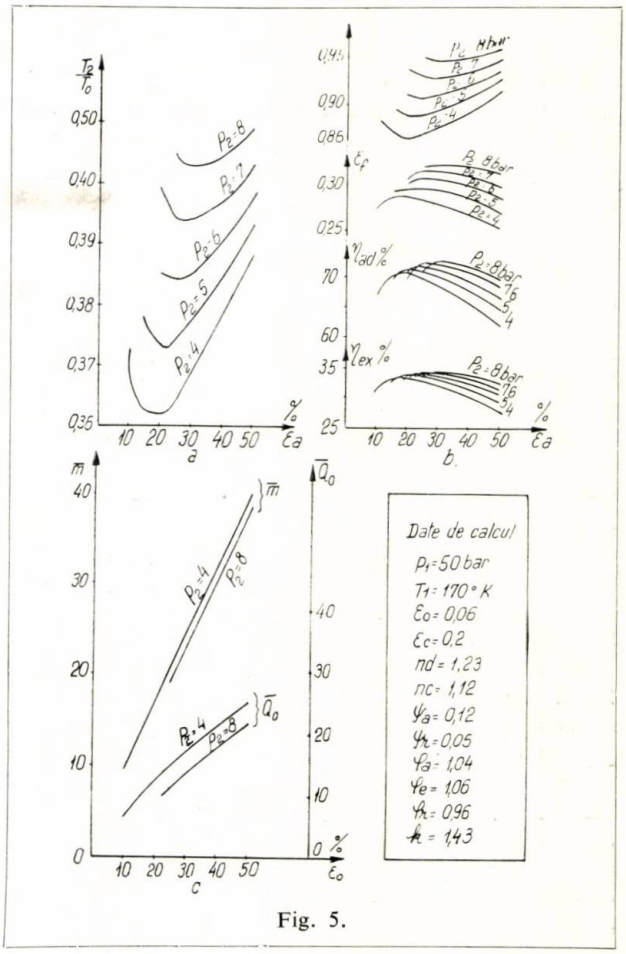


Fig. 5.

— pentru un ε_a dat mărirea lui $p_2 = 4 — 8$ bar determină creșterea temperaturii de evacuare T_2 (fig. 5,a);

— pentru un p_2 dat curba $T_2 = f(\varepsilon_a)$ prezintă un minimum corespunzător lui ε_a^{opt};

— gradul de admisie optim crește o dată cu p_2;

— deși este însoțită de creșterea lui T_2, mărirea lui p_2 determină îmbunătățirea economicității definită de ε_f (fig. 5,b); se constată că η_{ad} exprimă corect economicitatea detentorului;

— mărirea lui p_2 determină reducerea debitului și puterii frigorifice a detentorului (fig. 5,c).

Influența exponentului politropic al destinderii n_d

Influența lui n_d este arătată în figura 6. Se constată următoarele:

— pentru un ε_a dat mărirea lui n_d se traduce prin micșorarea temperaturii de evacuare T_2 a gazului (fig. 6,a);

— pentru un n_d dat curba $T_2 = f(\varepsilon_a)$ prezintă un minimum corespunzător lui ε_a^{opt};

— creșterea lui n_d, spre exemplu, de la 1,15 la 1,29 este însoțită de reducerea gradului optim de admisie ε_a^{opt} de la 40 la 20%;

— spre deosebire de ε_{fc} care scade la mărirea lui n_d mărimea η_{ex} crește o dată cu n_d (fig. 6, b);

— deoarece $\varepsilon_f = \varepsilon_{fc} \cdot \eta_{ex}$ se constată că economicitatea detentorului se îmbunătățește la mărirea lui n_d aspect reflectat și de modul de variație al lui η_{ad};

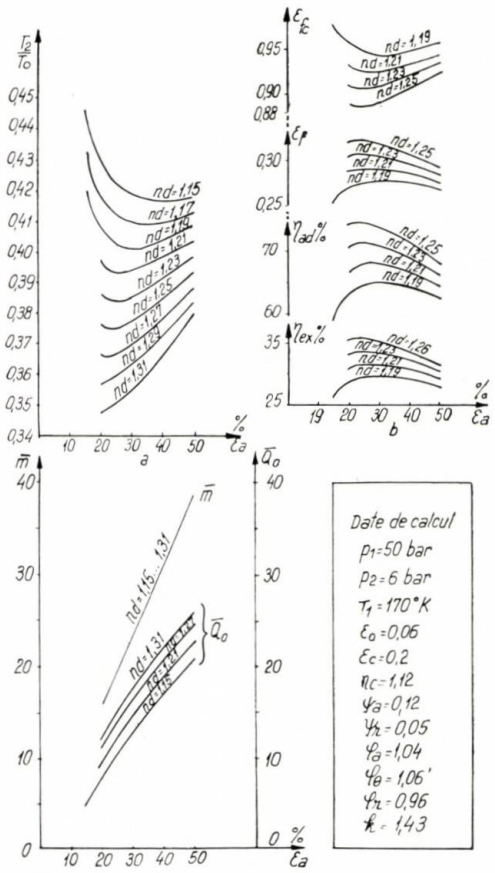


Fig. 6.

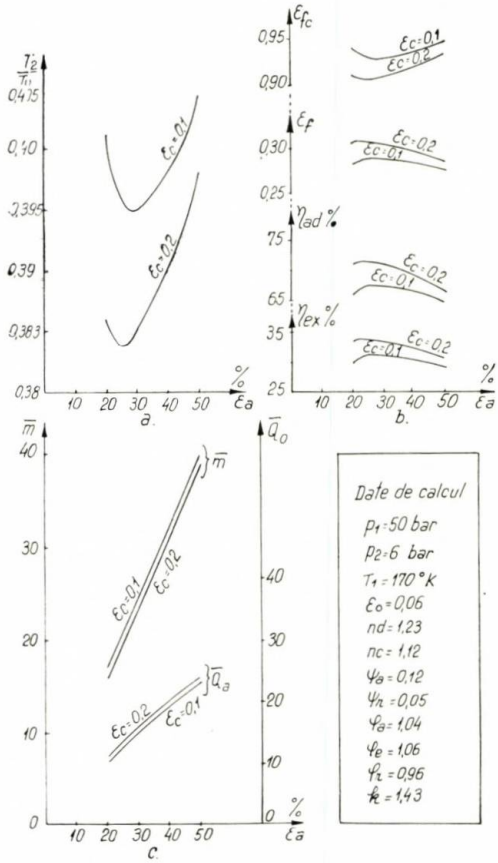


Fig. 8.

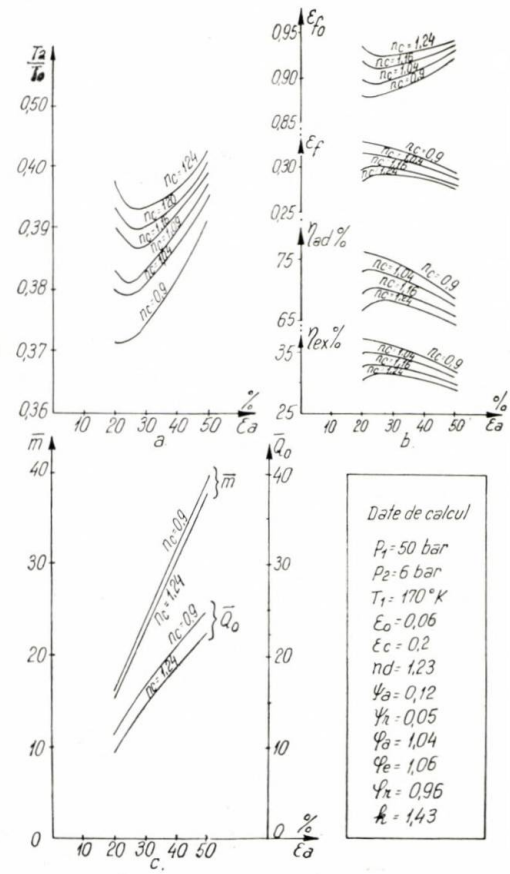


Fig. 7.

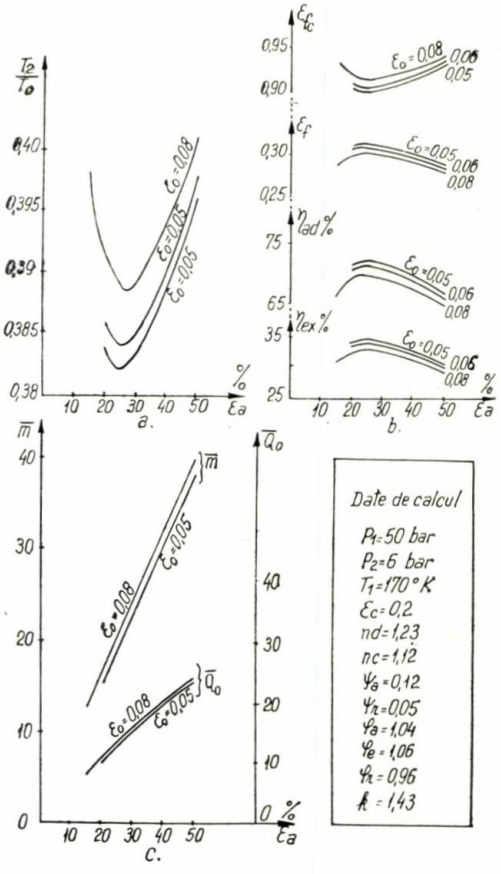


Fig. 9.

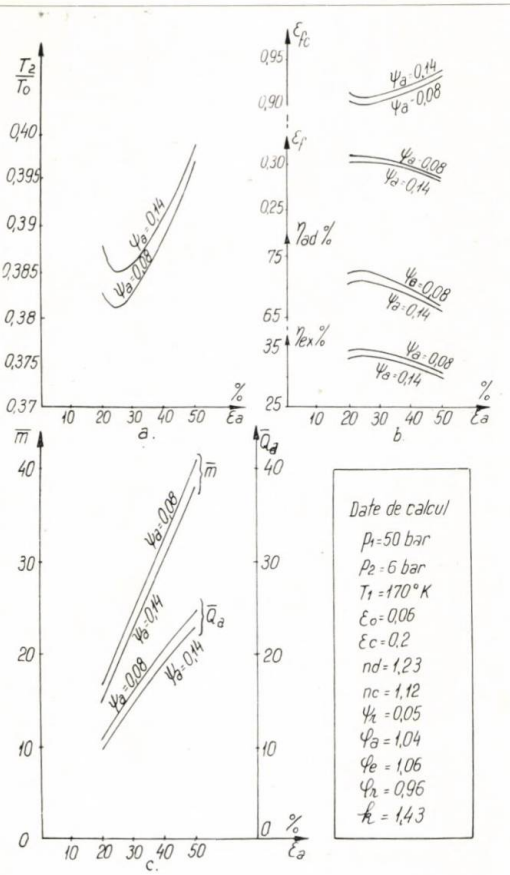


Fig. 10.

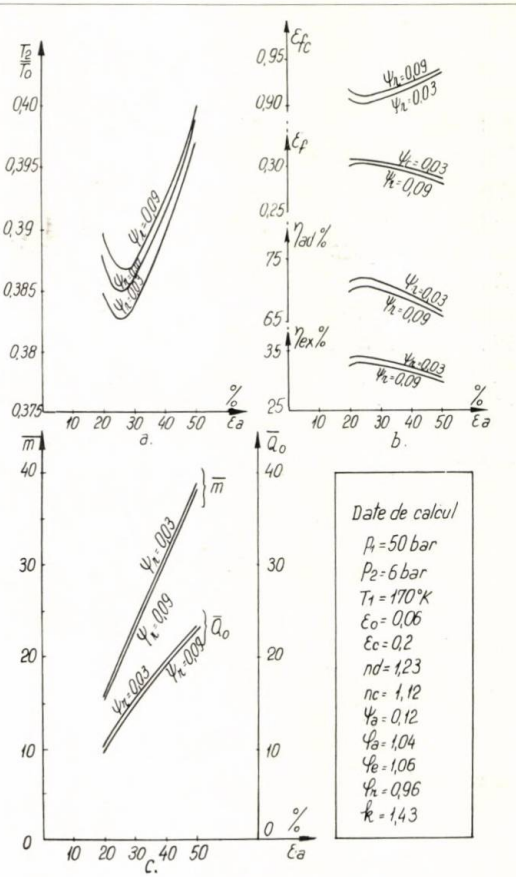


Fig. 11.

— creşterea lui n_d nu afectează practic debitul detentorului în timp ce puterea frigorifică se măreşte o dată cu n_d (fig. 6, c).

Influenţa exponentului politropic al recomprimării n_c

Influenţa lui n_c este arătată în figura 7. Rezultă următoarele:
— pentru un ε_a dat mărirea lui n_c este însoţită de creşterea temperaturii T_2 de evacuare (fig. 7,a);
— pentru un n_c dat curba $T_2 = f(\varepsilon_a)$ prezintă un punct de minimum corespunzător lui ε_a^{opt};
— creşterea lui n_c este însoţită de mărirea gradului optim de admisie;
— spre deosebire de ε_{f_c} care creşte o dată cu n_c mărimea η_{ex} se micşorează pe măsură ce n_c creşte (fig. 7,b);
— deoarece $\varepsilon_f = \varepsilon_{f_c} \cdot \eta_{ex}$ se constată că economicitatea detentorului se înrăutăţeşte o dată cu creşterea lui n_c; rezultă că şi η_{ad} reflectă corect modificarea economicităţii detentorului la variaţia lui n_c;
— creşterea lui n_c se reflectă prin micşorarea debitului şi puterii frigorifice a detentorului (fig. 7,c).

Influenţa gradului de recomprimare ε_c

Această influenţă este arătată în figura 8. Se observă că:
— pentru o valoare ε_a dată mărirea lui ε_c de la 10% la 20% se traduce prin scăderea lui T_2 (fig. 8,a);
— mărirea lui ε_c este însoţită de reducerea lui ε_a^{opt};
— spre deosebire de ε_{f_c} care scade la mărirea lui ε_c mărimea η_{ex} creşte o dată cu ε_c în intervalul 0,1 — 0,2 (fig. 8,b);
— economicitatea detentorului reflectată de ε_f se ameliorează la creşterea lui ε_c de la 0,1 la 0,2 aspect reliefat corect şi de către η_{ad};
— creşterea lui ε_c duce la reducerea lui $\dot{m}$ şi la mărirea lui $\dot{Q}_o$ însă într-o mică măsură în intervalul $\varepsilon_c = 0{,}1 - 0{,}2$ (fig. 8,c).

Influenţa coeficientului spaţiului mort ε_o

Influenţa lui ε_o este arătată în figura 9. Se remarcă:
— pentru un ε_a dat mărirea lui ε_o este însoţită de creşterea temperaturii de evacuare T_2 (fig. 9,a);
— variaţia lui ε_o nu duce practic, la modificarea gradului optim de admisie ε_a^{opt};
— spre deosebire de ε_{f_c} care creşte o dată cu ε_o mărimea η_{ex} scade la creşterea lui ε_o (fig. 9,b);
— observînd că $\varepsilon_f = \varepsilon_{f_c} \cdot \eta_{ex}$ se ajunge la concluzia că economicitatea detentorului se înrăutăţeşte la mărirea lui ε_o aspect reflectat corect şi de către η_{ad};
— creşterea lui ε_o determină mărirea debitului de gaz şi puterii frigorifice a detentorului (fig. 9,c).

Influenţa coeficientului de scădere a presiunii în admisie ψ_a

Laminarea gazului în procesul de admisie luată în considerare prin coeficientul Ψ_a exercită o influenţă importantă arătată în figura 10. Se remarcă următoarele:

— pentru un ε_a dat mărirea lui ψ_a duce la creşterea temperaturii de evacuare T_2 (fig. 10,a);
— creşterea lui ψ_a nu afectează valoarea optimă a gradului de admisie;
— spre deosebire de ε_{f_c} care creşte o dată cu ψ_a mărimea η_{ex} scade la creşterea lui ψ_a (fig. 10,b);
— deoarece $\varepsilon_f = \varepsilon_{f_c} \cdot \eta_{ex}$ rezultă că economicitatea detentorului se înrăutăţeşte o dată cu creşterea pierderilor de presiune în procesul de umplere a cilindrului;
— mărirea lui ψ_a se traduce prin scăderea debitului şi puterii frigorifice a detentorului (fig. 10,c).

Influenţa coeficientului de scădere a presiunii în evacuare ψ_r

Influenţa lui ψ_r este arătată în figura 11. Această influenţă se situează la nivelul celei exercitate de ψ_a fiind însă mai puţin importantă în cazul lui $\dot{m}$ şi $\dot{Q}_o$.

Concluzii

În lucrare este abordată problema optimizării proceselor de lucru ale detentorului cu piston de medie presiune pe baza unui program de cercetare rezolvat cu ajutorul calculatorului electronic. Sînt analizate influenţele exercitate de cei mai importanţi factori constructivi şi funcţionali asupra temperaturii de evacuare a gazului, debitului şi puterii frigorifice a detentorului cu piston. Este evidenţiată variaţia economicităţii detentorului pe baza unui nou criteriu şi anume eficienţa frigorifică. A rezultat că, mărirea temperaturii iniţiale a gazului este însoţită de îmbunătăţirea economicităţii detentorului cu piston aspect care nu poate fi reliefat cu ajutorul randamentului adiabatic.

Bibliografie

1. Brodianski, V. M., Ekserghеticeskii metod termodinamiceskogo analiza. Energhia, Moskva, 1973.
2. Radcenco, Vs., Rev. Chim., **25**, 10, 1974.
3. Radcenco, Vs., Rev. Chim., **26**, nr. 3, p. 231, 1975.

* * *

brevete

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA 17 α-(2-carboxietil), 3β, 17 β-dihidroxi-5-androsten-γ-lactonei

BREVET R.S.R. NR. 57.740

Invenţia se referă la un procedeu pentru prepararea 17 α-(2-carboxietil)-3α, 17β-dihidroxi-5 androsten-γ lactonei prin hidrogenarea acidului 3β, 17β-dihidroxi-5-androsten-17α-propionic, utilizînd aliaj Raney (aliaj de nichel şi aluminiu 1:1) şi un hidroxid alcalin în mediu de etanol, la temperaturi cuprinse între 30 şi 35°C.

Avantajul procedeului constă în folosirea unui reducător ieftin, care este în acelaşi timp şi suficient de selectiv pentru a nu ataca legătura dublă din poziţia cinci. Hidrogenarea în aceste condiţii nu necesită o substanţă de plecare pură, ci se poate porni şi de la sarea de amoniu nepurificată a acidului 3β, 17β-dihidroxi-5-androsten-17α-propionic.

Aparatura este foarte simplă, hidrogenarea putînd fi executată în instalaţiile curente de sinteze fine.

Dosar nr. 66.636
Data înregistrării: 21.04.1971
Data publicării: 19.10.1974

Int. cl.: CO 7 d 7/06
Cl.: 120, 25/04
C.Z.U.: 547.473.2

Autori:
Chim. Francisc Petru Hodoşan
Chim. Nicolae Şerban
Chim. Arpad Balogh
Chim. Ioan Jude

Titular:
Întreprinderea de medicamente „Terapia" — Cluj-Napoca

PROCEDEU PENTRU COMBATEREA COROZIUNII ÎN CIRCUITELE INDUSTRIALE DE RĂCIRE CU APĂ RECIRCULATĂ

BREVET R.S.R. NR. 58.049

Invenţia se referă la un procedeu pentru combaterea coroziunii în circuitele industriale de răcire cu apă recirculată, folosind un inhibitor de coroziune cu compoziţia: 40—80 părţi bicromat de sodiu, 20—40 părţi sulfat de zinc, 1—5 părţi lignosulfonat de sodiu la un *p*H mai mare de 8,5; în cazul apelor decarbonatate cu acizi minerali, amestecului de mai sus i se adaugă 5—15 părţi fosfat disodic sau o cantitate echivalentă de tripolifosfat de sodiu şi 0,5—1 părţi fluosilicat de sodiu, la un *p*H cuprins între 0,6—7,3.

Prin acest procedeu se evită depunerea produselor de natură calcaroasă şi a produselor de coroziune pe suprafeţele metalice, depunere care înrăutăţeşte transferul termic şi favorizează apariţia coroziunii locale.

Dosar nr. 71.214
Data înregistrării: 12.06.1972
Data publicării: 04.11.1974

Int. cl.: C 23 f 14/00
C 02 b 5/00
Cl.: 49 d[1], 11/08/85 b, 1/35
C.Z.U.: 621.794

Autori:
Ing. Ioan Lazăr
Ing. Aurelia Groze
Chim. Elisabeta Calotă
Ing. Mihail Ceianu

Titular:
Institutul de cercetări şi proiectări rafinării şi petrochimie — Ploieşti.

ŞTEFAN IVĂŞCANU
IOAN ANTONESCU
ALEXANDRU TOFAN

Contribuţii la studiul coroziunii şi protecţiei anticorosive a conductoarelor electrice aeriene

D.C. 621.315.2:620.197

Some corrosion protection possibilities of the joining pieces used in electric high-voltage wirings are analysed by experiments in the work. Experimental methods used and results obtained are presented and it is concluded on the performed study.

Coroziunea conductoarelor aeriene pentru transportul energiei electrice reprezintă una dintre problemele actuale de importanţă majoră, cu efecte economice deosebite.

Orice întrerupere nedorită sau neplanificată în alimentarea cu energie electrică, chiar numai pentru perioade scurte de timp, a sectoarelor industriale productive (platformele industriale) cauzează pierderi băneşti destul de mari.

În legătură cu această problemă, într-o lucrare anterioară [1] au fost prezentate mecanismele de coroziune a pieselor de legătură a liniilor electrice aeriene (LEA) ce străbat platformele industriale a căror atmosferă se caracterizează prin agenţi de coroziune diferiţi şi în proporţii variabile. Dintre agenţii corosivi prezenţi, cel mai periculos este bioxidul de sulf, a cărui proporţie în atmosfera platformelor industriale cercetate a variat între 0,009 şi 0,044 mg/m³.

Partea experimentală

Analiza datelor din literatura de specialitate, experienţa unor întreprinderi în acest domeniu, precum şi situaţia concretă de pe teren duc la concluzia că protecţia împotriva coroziunii a pieselor de legătură ale LEA se poate realiza, în mod eficient, prin acoperiri cu lacuri şi vopsele. Alegerea acestora depinde de rezistenţa peliculelor la agenţii corosivi specifici zonelor cercetate.

Pentru verificarea şi selectarea lacurilor şi vopselelor posibil a fi utilizate s-au efectuat, la scară de laborator, o serie de încercări care au urmărit, în principal, determinarea rezistenţei peliculelor aplicate la acţiunea agenţilor agresivi specifici.

În acest scop a fost încercat un număr de vopsele şi lacuri anticorosive, prezentate în lucrarea menţionată [1]. Determinarea rezistenţei anticorosive a acestora s-a realizat cu ajutorul unei instalaţii prezentate în figura 1, prin măsurarea timpului de străpungere a peliculelor aplicate unor piese de legătură a liniilor electrice de înaltă tensiune şi supuse acţiunii agenţilor corosivi. Acţiunea corosivă a acestora a fost simulată prin intermediul unor soluţii apoase ce conţineau, sub formă de ioni, agenţii agresivi studiaţi.

Piesa de legătură pregătită după procedee clasice (degresare, decapare) acoperită cu stratul de protecţie cercetat este în contact permanent cu o soluţie ce conţine ionul a cărui acţiune agresivă se urmăreşte, prin intermediul unui manşon din hîrtie de filtru. Potenţialul corespunzător a fost măsurat faţă de un electrod saturat de calomel, la intervale de 24 ore pînă la atingerea potenţialului piesei-martor (fără strat protector), tratată în aceleaşi condiţii.

De asemenea, potenţialul de străpungere s-a determinat şi după metoda dată de Akimov [2], folosind instalaţia prezentată în figura 2.

Utilizarea primei metode are avantajul că poate fi aplicată direct unor piese de forme diferite, cea de-a doua presupunînd utilizarea unor eşantioane perfect plane.

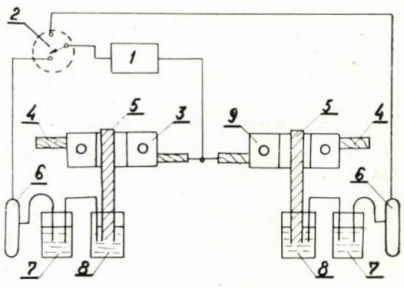


Fig. 1. Instalaţie pentru măsurarea timpului de străpungere a peliculelor de lacuri şi vopsele:
1 — potenţiometru electronic; *2* — comutator; *3* — clemă (piesă de legătură) acoperită cu vopsea; *4* — cablu electric; *5* — manşoane din hîrtie de filtru, pentru irigarea suprafeţei supuse coroziunii; *6* — electrod saturat de calomel; *7* — vas de legătură cu soluţie de K_2SO_4; *8* — vas cu soluţie ce conţine agentul corosiv; 9 — clemă-martor neacoperită.

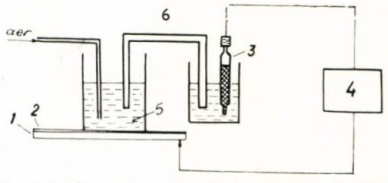


Fig. 2. Instalaţie pentru măsurarea potenţialului de străpungere a peliculei:
1 — eşantion din materialul din care sînt confecţionate piesele de legătură; *2* — peliculă protectoare; *3* — electrod saturat de calomel; *4* — potenţiometru; *5* — vas cu soluţie ce conţine ionul agresiv. 6 — tub de legătură cu agar — agar

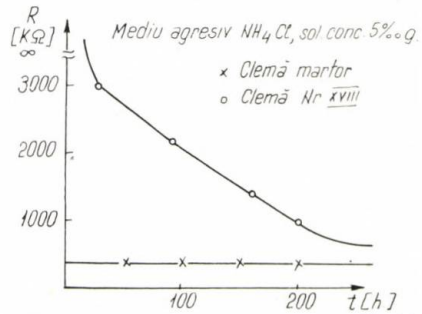


Fig. 3. Timpul de străpungere pentru diferiți ioni și aceeași peliculă

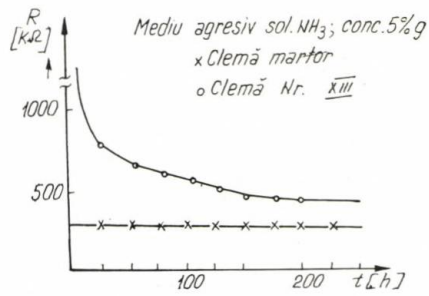


Fig. 4. Timpul de străpungere pentru diferiți ioni și aceeași peliculă

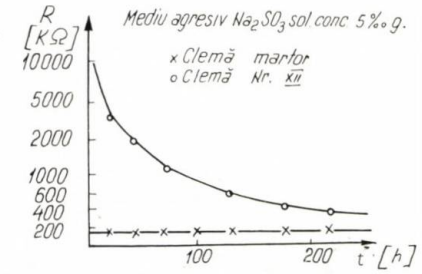


Fig. 5. Timpul de străpungere pentru diferiți ioni și aceeași peliculă

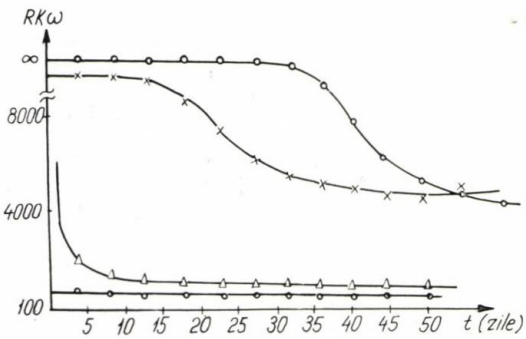


Fig. 6. Timpul de străpungere, la acțiunea aceluiași ion agresiv SO_4^{2+}, pentru diferite pelicule protectoare

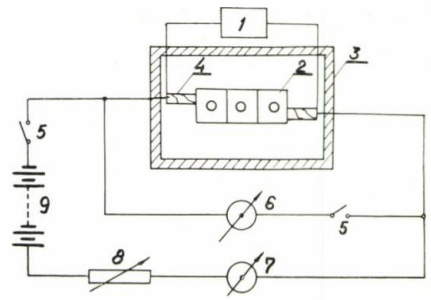


Fig. 7. Schema electrică a dispozitivului de măsurare a rezistenței electrice a pieselor de legătură ale LEA:

1 — potențiometru; *2* — clemă; *3* — celulă de coroziune; *4* — cablu de legătură; *5* — întrerupător; *6* — kilovoltmetru; *7* — ampermetru; *8* — rezistență reglabilă; *9* — sursă de tensiune.

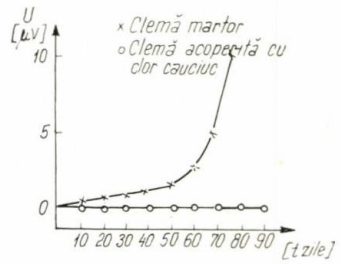


Fig. 8. Variația în timp a rezistenței electrice a pieselor de legătură acoperite cu diferite pelicule protectoare

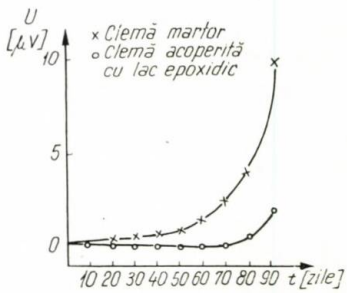


Fig. 9. Variația în timp a rezistenței electrice a pieselor de legătură acoperite cu diferite pelicule protectoare

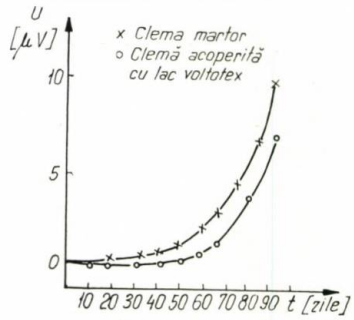


Fig. 10. Variația în timp a rezistenței electrice a pieselor de legătură acoperite cu diferite pelicule protectoare

Rezultatele obținute pentru cîțiva ioni agresivi și aceeași peliculă protectoare sînt prezentate în figurile 3, 4 și 5, iar rezultatele pentru cîteva pelicule protectoare la acțiunea aceluiași ion agresiv SO_4^{2+} sînt date în figura 6.

Se observă că timpul necesar străpungerii peliculei de clor-cauciuc, față de alte pelicule studiate, este mult mai mare.

Sub influența factorilor atmosferici, în piesele de legătură a LEA pătrund soluții agresive formate din apa meteorică și agenții agresivi dizolvați în aceasta, în proporții variabile. Aceste soluții provoacă fenomenele de coroziune cunoscute [1], iar produșii de coroziune rezultați, în special oxizii și oxizii hidrați de aluminiu, formează un strat cu o rezistență electrică mereu în creștere la transferul energiei electrice între cele două capete ale conductorului prins în piesă.

Încălzirea excesivă a pieselor componente, ca rezultat al acestor fenomene de coroziune, poate produce în final întreruperea furnizării energiei electrice prin secționarea conductorului. Pentru a verifica gradul de avansare a proceselor de coroziune (respectiv încălzirea corespunzătoare a pieselor de legătură), s-au experimentat, cu ajutorul unor camere speciale în condiții simulate și accelerate de coroziune [3], posibilitățile de măsurare a variației rezistenței electrice a pieselor în timp, atît protejate, cît și neprotejate, folosind în acest scop instalația din figura 7.

S-a lucrat în atmosferă de SO_2, în concentrație de 0,5 g/cm^3, saturată în vapori de apă, la temperatura de 40°C.

O parte din rezultatele experimentale obținute pentru diferite pelicule protectoare sînt prezentate în figurile 8, 9 și 10.

În aceste grafice se poate constata că timpul necesar declanșării proceselor de coroziune care provoacă încălzirea excesivă a piesei de legătură depinde de natura peliculei protectoare, respectiv de rezistența ei. Astfel, peliculele protectoare pe bază de clor-cauciuc se remarcă prin perioade mari de timp, necesare amorsării proceselor de coroziune, ceea ce le recomandă ca mijloc eficient de protecție.

În legătură cu încălzirea excesivă a elementelor ca urmare a proceselor de coroziune, apare necesitatea cunoașterii acelei temperaturi critice peste care secționarea cablurilor apare inevitabilă.

Acest lucru s-a putut stabili prin realizarea unui semnalizator vizual adaptat cu rezultate bune pieselor de legătură a LEA supuse proceselor de coroziune [3].

Folosirea unui asemenea semnalizator, a cărui poziție, ușor observabilă de la sol, poate indica depășirea temperaturii critice peste care poate avea loc secționarea conductoarelor de înaltă tensiune, permite prevenirea avariilor și, implicit, a întreruperii alimentării cu energie electrică.

Semnalizatorul vizual poate fi realizat și adaptat oricărei temperaturi critice stabilite experimental pentru fiecare caz în parte.

Concluzii

1. S-au studiat și s-au selectat cîteva tipuri de lacuri și vopsele capabile a fi folosite la protecția anticorosivă a pieselor de legătură a LEA în condiții de agenți agresivi existenți pe unele platforme industriale.

2. S-a indicat o metodă de măsurare a timpului de străpungere a peliculelor protectoare aplicate pe piese cu forme neregulate (cum sînt piesele de legătură) în scopul studierii proprietăților protectoare ale acestora.

3. S-a pus la punct o metodă de verificare a gradului de avansare a proceselor de coroziune în clemele de legătură prin măsurarea variației în timp a rezistenței electrice (respectiv potențialului) la trecerea curentului electric.

4. S-a propus un dispozitiv adaptabil la piesele de legătură a LEA care să semnalizeze în timp util avansarea fenomenelor periculoase de corodare, respectiv încălzire, pentru luarea măsurilor necesare de evitare a secționării cablului.

Bibliografie

1. Ivăşcan, St., Antonescu, I., Vizenmberg, S. şi Ciobanu, C., Electrotehnică, automatică şi electronică **22**, nr. 7—8, 1974, p. 240.
2. Akimov, G. V., Théorie et méthodes d'essai de la Corrosion des métaux, Paris, Ed. Dunod, 1957.
3. * * * Influența agenților poluanți asupra celemelor și armăturilor din instalațiile electrice și stabilirea măsurilor de protecție anticorosivă (contract de cercetare științifică).

brevet

ESTER AL ACIDULUI LINOLEIC ȘI PROCEDEU DE PREPARARE A LUI

BREVET R. S. R. NR. 57.702

Invenția se referă la un ester al acidului linoleic, care posedă activitate hipocolesterolemiantă și hipolipemică, precum și la un procedeu de preparare a lui.

Conform invenției, esterul are formula:

$CH_3—(CH_2)_4—CH=CH—CH_2—CH=CH—(CH_2)_7—COO—C_6H_5$

și se prezintă sub forma unui produs solid, amorf, de culoare slab-gălbuie, cu miros specific.

Procedeul de preparare a esterului, conform invenției, se caracterizează prin aceea că se tratează acidul linoleic cu fenol în prezența diciclohexilcarbodiimidei, în mediu de tetrahidrofuran, la temperaturi în jurul de 0 °C, se trece apoi produsul brut peste o coloană de oxid de aluminiu, din care se eluiază linoleatul de fenil cu un eluant constituit dintr-un amestec de ciclohexanacetat de etil în proporție de 3:1.

Invenția prezintă avantajul că lărgește gama substanțelor hipocolesterolemiante și hipolipemiante cu un produs a cărui activitate terapeutică este ridicată și prezintă un grad de toxicitate redus.

Dosar nr. 65.014
Data înregistrării: 19.11.1970
Data publicării: 10.09.1974

Int. cl.: C 07 c 69/52
Cl.: 12 0, 21
C.Z.U.: 665.127.4

Autor:
Chim. Gheorghe Andreescu

Titular:
Institutul de cercetări chimico-farmaceutice — București

CONSTANTIN LUCA
GHEORGHE SEMENESCU

Senzori electrochimici.

II. Mecanismul de funcționare și selectivitatea electrozilor cu membrană lichidă

D.C. 541.135.5

A number of 23 electrodes with liquid membranes containing ion pairs of R^+X^- type as active component was studied. The response range of these electrodes to the X^- anions (ClO_4^-, I^-, NO_3^-, *p*-toluensulfonate) and their selectivity constants were determined. The characteristics of the studied electrodes are discussed on the basis of an electrochemical model.

Literatura de specialitate, semnalează în ultimul timp, realizarea de noi electrozi ion-selectivi pentru o gamă tot mai largă de anioni și cationi [1,2,3,10]. În contrast cu stadiul avansat al tehnologiilor de obținere a acestor electrozi, mecanismul lor de funcționare este incomplet cunoscut [4,5].

Acceptînd la baza mecanismului de funcționare a electrozilor ion-selectivi, un proces de schimb ionic între membrană și soluția de analizat, s-au realizat și se pot încă realiza electrozi cu caracteristici foarte bune, dar adesea cercetările nu sînt decît încercări zadarnice de a obține electrozi cu caracteristici dorite. Insuficiența teoriei bazată exclusiv pe echilibrul de schimb ionic între membrană și soluție [6], a fost pusă în evidență, îndeosebi, la electrozii cu membrană lichidă [7], și la electrozii de sticlă [8].

În laboratorul nostru s-a studiat o gamă largă de electrozi ion-selectivi, cu membrană lichidă, pentru anioni sau cationi, obținîndu-se de multe ori date care nu pot fi interpretate numai pe baza echilibrului de schimb ionic. Acest fapt a condus la elaborarea unui model nou al mecanismului de funcționare a electrozilor cu membrană lichidă.

Mecanismul de funcționare a electrozilor cu membrană lichidă

Au fost realizați și studiați o serie de electrozi ion-selectivi pentru anioni sau pentru cationi, avînd membrane lichide alcătuite din soluții ale unor săruri de tipul R^+X^- sau R^-Y^+ în nitrobenzen pe suport de grafit sau cărbune vegetal, în care:

— R^+ și R^- sînt macroioni extractibili în nitrobenzen;

— X^- și Y^+ sînt ionii de analizat.

Caracteristicile a 23 din acești electrozi, realizați în laboratorul nostru, sînt date în tabelele 1 și 2 [7].

Schema acestor electrozi este următoarea:

Soluția apoasă a ionilor de analizat: X^- sau Y^+.	Perechea de ioni R^+X^- sau R^-Y^+ în nitrobenzen	Grafit sau cărbune vegetal impregnat cu soluția fazei 2	Fir de oțel inoxidabil
(Faza 1)	(Faza 2)	(Faza 3)	(Faza 4)

Considerînd activitatea ionului X^- (sau Y^+) invariabilă în faza 2 (membrană), potențialul care se stabilește la interfața dintre fazele 1 și 2 este dat de relația de tip Nernst:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{Z_i F} \ln a_i, \qquad (1)$$

a_i simbolizînd activitatea ionului i(X^- sau Y^+) în faza 1. Pentru ca potențialul electrodului cu membrană să respecte relația (1) și deci să fie utilizabil pentru determinarea activității ionului i, implicit a concentrației acestuia, trebuie ca electrodul să îndeplinească înainte de toate următoarele condiții:

— faza 2 (membrană) să fie conducătoare, pentru ca să se poată defini un potențial electric interior al acestuia;

— potențialul chimic al ionilor i în faza 2 să fie independent de prezența acestui ion în soluția de analizat (faza 1). Această ultimă condiție se realizează numai dacă ionul i nu este transferat din faza 1 în faza 2 sau invers, cînd membrana este în contact cu soluția de analizat și asigură în consecință menținerea la valoare constantă a potențialului standard ε^0.

Aceste două condiții asigură funcționarea electrodului cu membrană ca indicator al ionului i dar nu asigură și specificitatea electrodului. Electrodul va fi specific pentru ionul i dacă prezența altui ion în soluție nu influențează potențialul de membrană. Se acceptă astăzi aproape unanim, că un ion oarecare j, afectează potențialul electrodului sensibil la ionul i dacă între fazele 1 și 2 are loc un proces de schimb ionic de forma:

$$i_{(2)} + j_{(1)} \rightleftarrows i_{(1)} + j_{(2)} \qquad (2)$$

Acest proces ajunge la echilibru în momentul în care potențialele chimice ale ionilor i și j în cele două faze, devin egale. Se admite că acest proces de schimb ionic, influențează potențialul de electrod, valoarea sa fiind în funcție de activitățile celor doi ioni în soluție, după relația:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{Z_i \cdot F} \ln (a_i + K_{i/j}\, a^{i/j}) \qquad (3)$$

Tabelul 1

ELECTROZI CU MEMBRANĂ LICHIDĂ DE TIP $R^+ X^-$ [7, 9]

Nr. crt.	R^+	X^-	Faza organică	Ionul indicat	Sensibilitate ion g, l^{-1}	Interferențe, constantă de selectivitate ($K_{i/j}$)
1	Cetildimetilbenzilamoniu	NO_3^-	Nitrobenzen	NO_3^-	$10^{-1}-10^{-4}$	I^- ($K = 10,3$) ClO_4^- ($K = 2,85 \cdot 10^{-2}$) PTS^- ($K = 1,6$)
2	Cetildimetilbenzilamoniu	I^-	Nitrobenzen	I^-	$10^{-1}-10^{-5}$	NO_3^- ($K = 9 \cdot 10^{-2}$) PTS^- ($K = 0,16$) ClO_4^- ($K = 28$)
3	Cetildimetilbenzilamoniu	ClO_4^-	Nitrobenzen	ClO_4^-	$10^{-1}-10^{-5}$	NO_3^- ($K = 3,5 \cdot 10^{-5}$) I^- $K = 3,6 \cdot 10^{-2}$) PTS ($K = 5,8 \cdot 10^{-3}$)
4	Cetildimetilbenzilamoniu	PTS^-	Nitrobenzen	PTS	$10^{-1}-10^{-4}$	NO_3^-(0,6) I^-($K = 6,16$) ClO_4^-($K = 171,4$)
5	Benzildimetil-[2-[-2-[-P-(1,1, 3,3, tetrametilbutil)- fenoxi] — etoxi] etil] amoniu	NO_3	Nitrobenzen	NO_3^-	$10^{-1}-10^{-4}$	PTS^-($K = 2,85$) I^-($K = 28,5$) ClO_4^-($K = 1212$)
6	Benzildimetil-[2-[2-[-P-(1,1,3,3, tetrametilbutil)-fenoxi]-etoxi] etil] amoniu	I^-	Nitrobenzen	I^-	$10^{-1}-10^{-5}$	NO_3^-($K = 3,5 \cdot 10^{-2}$) PTS^- ($K = 0,1$) ClO_4^-($K = 18$)
7	Benzildimetil -[2-[2-[-P-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenoxi]-etoxi] etil] amoniu	PTS^-	Nitrobenzen	PTS^-	$10^{-1}-10^{-4}$	NO_3^-($K = 0,35$) I^-($K = 10$) ClO_4^-($K = 2000$)
8	Benzildimetil-[2-[2-[P-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenoxi]-etoxi] etil] amoniu	ClO_4^-	Nitrobenzen	ClO_4^-	$10^{-1}-10^{-4}$	NO_3^-($K = 8,25 \cdot 10^{-5}$) PTS^-($K = 5 \cdot 10^{-3}$) I^-($K = 5,5 \cdot 10^{-2}$)
9	Alchilbenzildimetilamoniu	NO_3^-	Nitrobenzen	NO_3^-	$10^{-1}-10^{-4}$	Asemănător cu electrodul 1
10	Alchilbenzildimetilamoniu	I^-	Nitrobenzen	I^-	$10^{-1}-10^{-5}$	Asemănător cu electrodul 2
11	Alchilbenzildimetilamoniu	ClO_4^-	Nitrobenzen	ClO_4^-	$10^{-1}-10^{-5}$	Asemănător cu electrodul 3
12	Alchilbenzildimetilamoniu	PTS^-	Nitrobenzen	PTS^-	$10^{-1}-10^{-4}$	Asemănător cu electrodul 4
13	Dodecilpiridiniu	I^-	Nitrobenzen	I^-	$10^{-1}-10^{-5}$	Asemănător cu electrodul 2
14	Dodecilpiridiniu	ClO_4^-	Nitrobenzen	ClO_4^-	$10^{-1}-10^{-5}$	Asemănător cu electrodul 3
15	Hexadecilpiridiniu	I^-	Nitrobenzen	I^-	$10^{-1}-10^{-5}$	Asemănător cu electrodul 2
16	Hexadecilpiridiniu	ClO_4^-	Nitrobenzen	ClO_4^-	$10^{-1}-10^{-5}$	Asemănător cu electrodul 3
17	Tetrafenilarsoniu	NO_3^-	Nitrobenzen	NO_3^-	$10^{-1}-10^{-4}$	Asemănător cu electrodul 1
18	Tetrafenilarsoniu	I^-	Nitrobenzen	I^-	$10^{-1}-10^{-4}$	Asemănător cu electrodul 2
19	Tetrafenilarsoniu	PTS^-	Nitrobenzen	PTS^-	$10^{-1}-10^{-4}$	Asemănător cu electrodul 3
20	Tetrafenilarsoniu	ClO_4^-	Nitrobenzen	ClO_4^-	$10^{-1}-10^{-4}$	Asemănător cu electrodul 4

Tabelul 2

ELECTROZI CU MEMBRANĂ LICHIDĂ DE TIP $R^- Y^+$ [7, 9]

Nr. crt.	R^-	Y^+	Faza organică	Ionul indicat	Sensibilitate (ion g, l^{-1})	Interferențe
1	Tetrafenilborat	K^+	Nitrobenzen	K^+	$10^{-1}-10^{-5}$	NH_4^+, Na^+, H^+, cationi alcalinoteroși
2	Tetrafenilborat	NH_4^+	Nitrobenzen	NH_4^+	$10^{-1}-10^{-4}$	K^+, Na^+, H^+, cationi alcalinoteroși
3	Tetrafenilborat	Na^+	Nitrobenzen	Na^+	$10^{-1}-10^{-2}$	K^+, NH_4^+, H^+, cationi alcalinoteroși

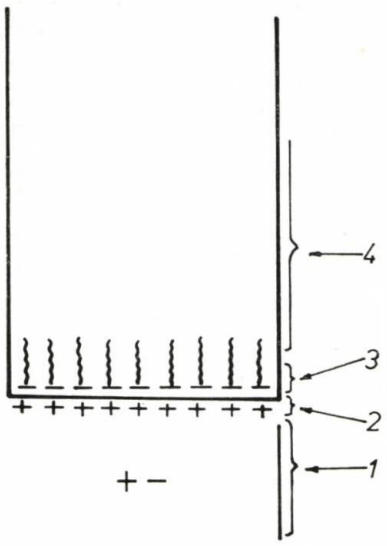


Fig. 1. Orientarea superficială a ionilor la interfața dintre faze în cazul electrodului cu membrană lichidă de tip $R^+ X^-$:

1 — soluția apoasă de analizat; *2, 3* — stratul dublu electrochimic în care R+ este un macrocation; *4* — soluția perechii R+ X^- în faza organică dispersată în suportul de cărbune.

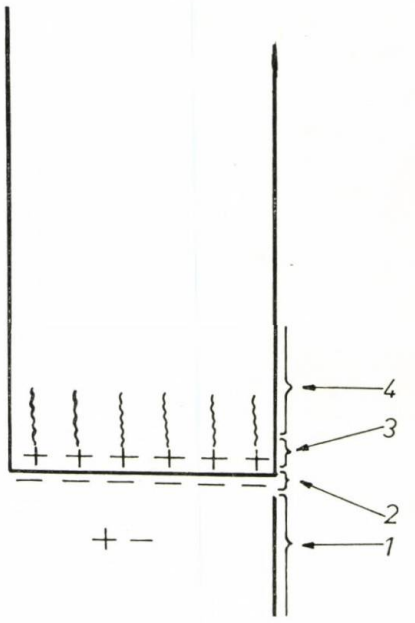


Fig. 2. Orientarea superficială a ionilor la interfața dintre faze în cazul electrodului cu membrană lichidă de tip R^-Y^+:

1 — soluția apoasă de analizat; *2, 3* — stratul dublu electrochimic în care R — este un macroanion; *4* — soluția perechii R^- Y^+ în faza organică dispersată în suportul de cărbune.

în care:

$$K_{i/j} = exp\left[\frac{Z_i\, A_j^0 - Z_j\, A_i^0}{RT}\right], \qquad (4)$$

A_i^0 și A_j^0 reprezentînd afinitățile chimice standard de transfer, ale ionilor *i* și respectiv *j*, din faza 1 în faza 2.

Din cele de mai sus, rezultă condiția necesară *selectivității* unui electrod cu membrană indicator al ionului *i*, în prezența ionului *j* și anume:

$$A_j^0 << A_i^0 \qquad (5)$$

Nerespectarea condiției (5), implică o deplasare spre dreapta a echilibrului (2) care conduce la o instabilitate în timp a potențialului de electrod și totodată la o schimbare a valorii potențialului standard al electrodului. Dacă $A_j^0 >> A_i^0$ și electrodul *i* specific rămîn timp îndelungat imersat în soluția ionului *j*, este posibilă, conform mecanismului de funcționare bazat pe schimbul ionic, o înlocuire totală a ionului *i* din membrană cu ionul *j*. Acest fapt ar trebui să conducă la transformarea electrodului *i*-specific într-un electrod *j*-specific, electrod care ar îndeplini condiția de selectivitate în raport cu ionul *j*, ($A_i^0 << A_j^0$). Potențialul unui astfel de electrod *j*-specific ar trebui să nu fie apoi influențat de prezența ionilor *i* în soluția de analizat.

Aceste concluzii de ordin experimental, nu au fost însă constatate în mod evident la electrozii cu membrană lichidă construiți în laboratorul nostru și prezentați în tabelele 1 și 2.

O serie de observații experimentale, ca: timpul scurt de atingere a potențialului de echilibru; stabilizarea rapidă a răspunsului acestor electrozi la ioni diferiți (de ex: NO_3^- P.T.S$^-$*, ClO_4^- sau Na^+, K^+, NH_4^+) indiferent de ionul inițial prezent în membrană; rezultatele reproductibile obținute în dozarea unor ioni indiferent ordinea în care se succed determinările acestor ioni, ne-au condus la concluzia că procesul de schimb ionic nu este singurul responsabil al mecanismului de funcționare al electrozilor cu membrană lichidă sau cel puțin că acest proces nu se extinde necondiționat la întreaga masă a solventului neapos care conține membrana electrodului.

Ținînd seama de caracterul polar al apei și de natura perechilor de ioni din faza organică (membrană) formate dintr-un macroion organic și un ion de dimensiuni mici, se admite o orientare superficială a ionilor la interfața dintre cele două faze nemiscibile, așa cum se arată în figurile 1 și 2. Caracterul puternic hidrofil al ionilor de dimensiuni mici de natură anorganică, duce la formarea unui dublu strat electrochimic la interfața dintre cele două faze. Se acceptă că acest dublu strat este de fapt sediul primar al proceselor care hotărăsc potențialul de electrod și comportarea acestuia față de diferiți ioni.

Se explică astfel, mai întîi, faptul că electrozii de tip R^+X^- sînt sensibili la anioni și insensibili la cationi. În mod analog, electrozi de tip R^-Y^+ sînt sensibili la cationi fără ca prezența în soluție a anionilor să afecteze potențialul de electrod. Natura ionilor individualizați la interfața dintre faze hotărăsc deci specificitatea electrodului față de anioni sau față de cationi.

Dacă faza organică este saturată cu ionii *i* (X^- sau Y^+) potrivit constantei de repartiție a acestor ioni între cele două faze, prezența ionului *i* în soluția apoasă de analizat nu afectează potențialul chimic al acestor ioni în stratul superficial de la interfață, iar potențialul de electrod va depinde numai de activitatea ionului *i* în soluție apoasă. Evident, un echilibru de schimb ionic între ioni *i* din soluția apoasă și stratul superficial al membranei se poate stabili, fără ca acest echilibru să afecteze, în condițiile indicate, structura electrică a stratului dublu.

Dacă electrodul se află într-un circuit electric închis, se constată trecerea unui curent electric. Ținînd seama de necesitatea asigurării electroneutralității fazelor 1 și 2, se admite descărcarea rapidă a speciilor ionice la interfață, după un echilibru de forma:

$$[X^-]^* - e \rightleftarrows [X] \qquad (6)$$

$$[Y^+]^* + e \rightleftarrows [Y] \qquad (7)$$

* Anionul paratoluensulfonat

mult deplasat spre stînga, în care $[X^-]^*$, $[Y^+]^*$ şi [X], [Y] reprezintă speciile reactive într-o stare activă şi respectiv instabilă. Echilibrele (6) şi (7) explică transportul de sarcini electrice la interfaţa dintre cele două faze. Scriind bilanţul electrochimic al electrodului, incluzînd la acesta echilibrul (6) sau (7), se ajunge cu uşurinţa la expresia potenţialului de electrod redată de relaţia (1). Măsurarea potenţialului de electrod în condiţii statopotenţiometrice (curent nul) implică deplasarea totală spre stînga a echilibrelor (6) şi (7).

Se acceptă apoi, că echilibrul de schimb ionic de tip (2) are loc în primul rînd la nivelul stratului dublu, ceea ce explică foarte bine observaţiile experimentale cu privire la selectivitatea electrozilor cu membrană şi stabilizarea rapidă a potenţialului în raport cu diferiţi ioni, indiferent de ionul iniţial prezent în membrană.

Un proces de schimb ionic de tip (2) care să se transmită prin difuziune în toată masa membranei nu este complet exclus, dar un astfel de proces ar necesita un timp foarte îndelungat de atingere a unei stări de echilibru între fazele 1 şi 2. În plus, procesul de difuziune este impiedicat prin însăşi construcţia electrozilor, în care faza organică este dispersată în porii unui suport de grafit sau de cărbune vegetal. Evident, schimbul ionic de tip (2) ar trebui să fie dirijat de valoarea constantelor de repartiţie a ionului considerat, între fazele 1 şi 2, constante a căror mărime este dependentă de natura macroionilor R^+ sau R^-. În realitate, electrozii obţinuţi cu diferiţi macroioni (vezi de exemplu tabelul 1) se comportă aproape identic din punct de vedere al specificităţii şi al selectivităţii.

Mecanismul de funcţionare al electrozilor cu membrană de tip ($R^- X^+$) sau ($R^{+\prime} Y^-$) bazat pe formarea unui strat dublu electrochimic la interfaţa dintre cele două faze nemiscibile explică deci comportarea acestor electrozi, caracterizaţi prin:

— selectivitate numai pentru anioni (tipul R^+X^-), sau numai pentru canioni (tipul R^-Y^+);

— schimbarea rapidă a funcţiei de electrod, pentru diferiţi ioni, indiferent de ionul iniţial prezent în membrană;

— stabilizare rapidă a potenţialului de echilibru;

— comportarea aproape identică, indiferent de natura macrocationului respectiv a macroanionului, componenţi ai perechii de ioni prezente în membrană.

În această ipoteză, constantele de selectivitate sînt influenţate în foarte mică măsură de constantele de repartiţie, aşa cum ar cere definiţia (4), ele depinzînd în primul rînd de starea energetică a ionilor X^- sau Y^+ în fază apoasă. Această concluzie este în acord cu faptul că indiferent de natura macrocationului R^+ de exemplu, constantele de selectivitate ale electrozilor din tabelul 1 sînt de acelaşi ordin de mărime pentru anionii studiaţi ClO_4^-, I^-, $P.T.S.^-$, NO_3^-. Valorile constantelor de selectivitate pentru aceşti anioni descresc în ordinea:

$$ClO_4^- > I^- > P.T.S.^- > NO_3^-$$

în concordanţă cu valorile potenţialelor chimice standard ale acestora în soluţia apoasă. Anionii Cl^- şi CH_3COO^- interferă în măsură neînsemnată la toţi aceşti electrozi, fapt care este de asemenea în concordanţă cu valorile potenţialelor chimice standard.

O comportare interesantă, în lumina acestei noi ipoteze cu privire la mecanismul de funcţionare a electrozilor cu membrană lichidă, o au electrozii de tip $R^+ R^-$, [9] în care cei doi ioni fiind de dimensiuni foarte mari sînt deopotrivă individualizaţi la interfaţa dintre faze. Aceşti electrozi răspund deopotrivă atît la cationi, cît şi la anioni, inclusiv cationul R^+ şi anionul R^-, în concordanţă cu valorile potenţialelor chimice standard ale ionilor consideraţi în soluţia apoasă. O anologie evidentă există între acest tip de electrozi cu membrană lichidă şl electrozi cu membrană solidă bazaţi pe compuşi greu solubili (Ag_2S, AgX, etc.) ai căror ioni sînt de asemenea deopotrivă individualizaţi la suprafaţa membranei. Cu aceste două tipuri de electrozi se obţin curbe de titrare simetrice şi care prezintă salturi mari de potenţial la echivalenţă, în concordanţă cu răspunsul mixt la anion şi cation [9].

Concluzii

Sînt prezentate caracteristicile a 23 electrozi cu membrană lichidă, avînd ca substanţă activă o pereche de ioni de tipul (R^+X^-) sau (R^-Y^+) în care R^+ şi R^- reprezintă un macrocation şi respectiv un macroanion organic, iar X^- şi Y^+ un ion de dimensiuni mici în raport cu care electrodul este indicator. Membranele sînt realizate folosind ca solvent nitrobenzenul pe un suport de grafit sau cărbune vegetal.

Este pusă în evidenţă insuficienţa mecanismului de funcţionare al acestor electrozi bazat exclusiv pe echilibrul de schimb ionic între membrană şi soluţia de analizat. Observaţiile experimentale au condus la un model nou al mecanismului de funcţionare al electrozilor cu membrană lichidă.

Ţinînd seama de caracterul polar al apei şi de natura perechilor de ioni din faza organică (membrană) formată dintr-un macroion organic şi un ion de dimensiuni mici (hidrofil) se admite o orientare superficială a ionilor la interfaţa dintre cele două faze nemiscibile cu formarea unui strat dublu electrochimic. Se admite apoi că acest strat dublu este sediul primar al proceselor care hotărăsc potenţialul de electrod şi comportarea acestuia faţă de diferiţi ioni.

Pe baza modelului admis se explică de asemenea faptul că selectivitatea electrozilor cu membrană lichidă de tip R^+X^- şi R^-Y^+ nu este practic influenţată de natura macroinului R^+ sau R^-, ea depinzînd numai de valorile potenţialelor chimice standard ale ionilor Y^+ în soluţie apoasă.

Bibliografie

1. Buck, R. P., Analyt. Chem. **46**, nr. 5, 1974, p. 28 R.
2. Cammann, K., „Das Arbeiten mit Ionen-selecktiven Electroden". Ed. Springer, Berlin, 1973.
3. Pungar, E., Toth, K., Kem. Kozlem, 39, nr. 1, 1973. p. 1.
4. Koebel, M., Ibl, N., Frei, A. M., Electrochim. Acta., **19**, 1974, p. 287.
5. Brand, M. T. D., Rechnitz, G. A., Analyt. Chem., **41**, 1969, p. 1185; **42**, 1970, p. 478.
6. Gavach, C., Bull. Soc. Chim. France., 9, 1971, p. 3394.
7. Luca, C., Semenescu, G., Nedea, C., Rev. Chim., 25, nr, 12, 1974, p. 1015.
8. Buck, R. P., Analyt. Chem., **45**, 1973, p. 654.
9. Popa, Gr., Bîrsen, G., Luca, C., Rev. de Chim. 25, nr. 9, 1974, p. 748.
10. Hopirtean, E. Veress, E., Liteanu, C., Rev. Chim. **26**, nr, 2, 1975, p. 167

SIMION GOCAN
ELENA URSU

Mărirea eficacității de separare prin utilizarea unor plăci cu silicagel R de 10 microni

D.C. 66.022:621.928

A comparative study is presented concerning the separation efficiency in the case of the utilization of some plates with thin silicagel layers of different granulations. It has been found from the analysis of the results that the silicagel R layers with granulation below 10 μ had the highest efficiency as compared to the types with granulation higher than 10 μ.

Eficacitatea unei coloane închise sau deschise (strat subțire) este caracterizată prin înălțimea echivalentă a talerului teoretic H. În practica cromatografică se urmărește să se obțină coloane, respectiv straturi, care să aibă valori cît mai mici pentru H. De L i g n y și R e m i j n s e [1] a dat următoarea expresie pentru înălțimea echivalentă a talerului observat, $H_{obs.}$:

$$H = A + B\frac{z_f}{0{,}8k} + C\frac{0{,}4k}{z_f}\ln\frac{z_f}{z_0} \qquad (1)$$

unde:
A, B, C sînt constante, z_f — distanța de la nivelul eluentului pînă la nivelul frontului; z_0 — distanța de la nivelul eluentului pînă la linia de start; k — constanta din ecuația de curgere $z_f^2 = kt$. Constanta A este o caracteristică pentru „difuzia structurală" și depinde de diametrul particulelor d_p. După Giddings [2], $A = 2\lambda d_p$, în care λ caracterizează aranjarea stratului. S n y d e r [3] dă o formulă empirică $A = 2{,}8 \cdot d_p^{0{,}6}$ care ar fi valabilă și pentru cromatografia pe strat subțire. În ceea ce privește contribuția acestui termen la înălțimea echivalentă a talerului H, părerile sînt împărțite. După unii autori [1,2,4] termenul A are un rol mic iar după S n y d e r [3] ar fi singurul care influențează în cromatografia lichid — solid valoarea înălțimii echivalente a talerului.

Din ecuația (1) s-a calculat [5] valoarea optimă a constantei k pentru care H devine minim. Este de preferat această mărime față de viteza eluentului care în cromatografia pe strat subțire nu este constantă. Pentru găsirea valorii lui k_{opt} se derivează H în raport cu k și se egalează cu zero ($dH/dk = 0$), după rezolvare se obține:

$$k_{opt} = z_f\sqrt{\frac{B}{0{,}32\,C\,\ln\frac{z_f}{z_0}}} \qquad (2)$$

De exemplu pentru eluent benzen și straturi de silicagel R (silicagelul R este un silicagel pentru cromatografia pe strat subțire preparat după un procedeu elaborat la Laboratorul de cercetări de chimie analitică Cluj-Napoca se calculează valoarea optimă a lui k pentru valorile: $z_f = 10$ cm, $z_0 = 1$ cm, $B = 1{,}04 \cdot 10^{-5}$ cm²/s și $C = 1$ s; obținîndu-se $k_{opt} = 2{,}25$ cm²/min. Comparînd această valoare cu valorile experimentale cuprinse în tabelul 1 se constată că ea se apropie cel mai bine de valoare lui k pentru straturi de silicagel R avînd granulația cuprinsă între 10—1μ.

Tabelul 1

VALORILE CONSTANTEI k (cm²/min.) DIN ECUAȚIA DE MIGRARE A ELUENTULUI $z_f^2 = kt$. STRATURI SUBȚIRI DE SILICAGEL R DE DIFERITE GRANULAȚII CU LIANT ORGANIC AVÎND GROSIMEA 0,25 mm, ELUENT BENZEN

60—40, μ	40—10, μ	10—1, μ	sub 1, μ
12,50	5,25	1,22	0,19

O altă problemă care trebuie avută în vedere la alegerea condițiilor optime de lucru pentru obținerea unei rezoluții maxime o constituie forma spotului. În acest sens se menționează teoria bidimensională a cromatografiei pe strat subțire a lui B e l e n k y și colab. [6]. La elaborarea acestei teorii stau cîteva ipoteze simplificatoare: nu se ia în considerare existența gradientului de eluție, se consideră viteza de difuziune longitudinală egală cu cea transversală și viteza de migrare a eluentului constantă. Cu aceste simplificări se demonstrează că dispersia longitudinală a zonei σ_x^2 (în direcția de migrare) este dată de expresia:

$$\sigma_x^2 = 2\left(D_l + \frac{1 - R_f}{R_f}v^2\tau\right)R_f t \qquad (3)$$

iar dispersia transversală a zonei σ_y^2 (perpendiculară pe direcția de migrare) este:

$$\sigma_y^2 = 2\,D_l\,R_f t \qquad (4)$$

unde D_l este coeficientul de difuziune, v — viteza medie de migrare a centrului zonei, t — timpul de migrare, $\tau = d_p^2/60\ D_l$, d_p — diametrul particulei.

Excentricitatea spotului $\varepsilon = \sigma_x/\sigma_y$ este egală cu 1 pentru valorile $R_f = 0$ și 1, și este cea mai mare pentru $R_f = 0{,}5$. Pe de altă parte excentricitatea spotului tinde spre 1 cînd τ tinde spre zero, adică pentru particule cu diametrul foarte mic.

În tabelele 2—4 sînt redate valorile experimentale ale lui σ_x și σ_y pentru trei componenți și un timp de developare constant de 20 min.

Tabelul 2

VALORILE ABATERII STANDARD LONGITUDINALE σ_x (cm) PENTRU PLĂCI DE SILICAGEL R DE DIFERITE GRANULAȚII CU LIANT ORGANIC AVÎND GROSIMEA DE 0,25 mm, ELUENT BENZEN

Component	σ_x, cm			
	60—40, μ	40—10, μ	10—1, μ	sub 1, μ
Indofenol	0,250	0,085	0,050	0,042
Dihidroxiazobenzen	0,370	0,165	0,082	0,061
p-dimetilaminoazobenzen	0,410	0,210	0,123	0,073

Tabelul 3

VALORILE ABATERII STANDARD TRANSVERSALE σ_y (cm) PENTRU PLĂCI DE SILICAGEL R DE DIFERITE GRANULAȚII CU LIANT ORGANIC AVÎND GROSIMEA DE 0,25 mm, ELUENT BENZEN

Component	σ_y, cm			
	60—40, μ	40—10, μ	10—1, μ	sub 1, μ
Indofenol	0,120	0,130	0,115	0,120
Dihidroxiazobenzen	0,135	0,140	0,146	0,140
p-dimetilaminoazobenzen	0,137	0,141	0,150	0,145

Tabelul 4

VALORILE EXCENTRICITĂȚII FORMEI SPOTULUI $\varepsilon = \sigma_x/\sigma_y$ PENTRU PLĂCI DE SILICAGEL R DE DIFERITE GRANULAȚII CU LIANT ORGANIC AVÎND GROSIMEA DE 0,25 mm, ELUENT BENZEN

Component	$\varepsilon = \sigma_x/\sigma_y$			
	60—40, μ	40—10, μ	10—1, μ	sub 1 μ
Indofenol	2,1	0,7	0,4	0,4
Dihidroxiazobenzen	2,7	1,2	0,6	0,4
p-dimetilaminoazobenzen	3,0	1,5	0,8	0,5

Din tabelul 4 se constată că la sortul de silicagel R(40—10μ) mărirea proporției de silicagel cu diametrul particulelor de 10 μ ar duce la spoturi de formă mai circulară.

Rezultatele privind înălțimea echivalentă a talerului experimental H sînt redate în tabelul 5.

Tabelul 5

VALORILE ÎNĂLȚIMII ECHIVALENTE A TALERULUI EXPERIMENTAL H (cm) PENTRU PLĂCI DE SILICAGEL R DE DIFERITE GRANULAȚII CU LIANT ORGANIC AVÎND GROSIMEA DE 0,25 mm, ELUENT BENZEN

Component	$H = \sigma_x^2/z_z$ (cm)			
	60—40, μ	40—10, μ	10—1, μ	sub 1 μ
Indofenol	0,025	0,007	0,006	0,003
Dihidroxiazobenzen	0,030	0,010	0,006	0,003
p-dimetilaminoazobenzen	0,022	0,009	0,007	0,002

Cu toate că conform teoriei înălțimea talerului H ar fi trebuit să prezinte un minim pentru k_{opt}, aproximativ pentru sortul cu granulația (10—1μ) valorile scad în continuare și pentru granulația de silicagel sub 1μ. Această scădere a lui H pentru granulația de silicagel sub 1 μ se datorează probabil faptului că developarea s-a efectuat în cameră S, care este o cameră nesaturată. Avînd în vedere faptul că eluentul a migrat pe o distanță mică, cantitatea evaporată de pe unitatea de suprafață pentru saturarea atmosferei camerei a fost mult mai mare decît în cazurile precedente. În aceste condiții a luat naștere un gradient care a dus la micșorarea valorii înălțimii talerului H.

În tabelul 6 sînt redate rezultatele referitoare la numărul talerelor pe unitatea de lungime. Din analiza

Tabelul 6

VALORILE MEDII ALE ÎNĂLȚIMII ECHIVALENTE A TALERULUI EXPERIMENTAL H ȘI NUMĂRUL DE TALERE PE UNITATEA DE LUNGIME N CORESPUNZĂTOR PENTRU PLĂCI DE SILICAGEL R DE DIFERITE GRANULAȚII CU LIANT ORGANIC AVÎND GROSIMEA DE 0,25 mm, ELUENT BENZEN

Granulația	60—40, μ	40—10 μ	10—1, μ	sub 1 μ
H, cm	0,026	0,009	0,006	0,003
$N' = N/L$ (talere/cm)	38	111	166	333

acestor rezultate se constată că sorturile cu granulația sub 10 μ sînt cele mai eficace. Totuși sortul cu granulația sub 1μ nu se recomandă a fi folosit din cauza vitezei foarte mici de migrare; de asemenea nici sortul cu granulația 60—40 μ, deoarece are viteza de migrare prea mare și în consecință eficiență scăzută.

Bibliografie

1. de Ligny, C. L. și A. G. Remijnse, J. Chromatog., 33, 1968, p. 242.
2. Giddings, J. C., Dynamics of Chromatography Part I. M. Dekker, New York, 1965.
3. Snyder, L. R., Principles of Adsorption Chromatography, M. Dekker, New York, 1968, p. 118.
4. Stewart, G. H., Separ. Sci., 1, 1966, p. 747.
5. Geiss, F., Die Parameter der Dünnschichtchromatographie, Friedr. Vieweg — Sohn Braunschweig, 1972, p. 31.
6. Belenky, B. G., Nesterov, V. V., Gankina, E. S. și Smirnov, M. M., J. Chromatog., 31, 1967, p. 360.

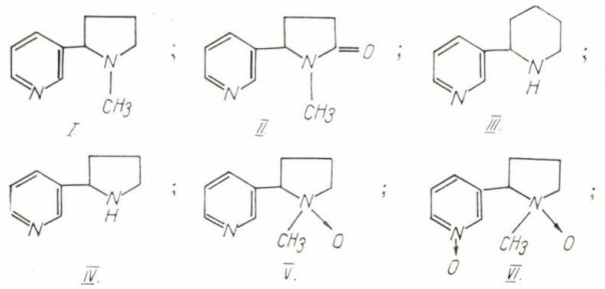
GEORGE E. BAIULESCU,
TITUS CONSTANTINESCU

Unele aspecte privind identificarea prin cromatografie pe strat subțire și determinarea cantitativă directă *in situ* a unor compuși β—piridinici naturali detectați cu reactivul Dragendorff

D.C. 543.544:547.821

The experiments have shown that the factor conditioning the R_f value of some natural β-pyridinic compounds (NICOTINE I, COTININE II, ANABASINE III, NORNICOTINE IV, OXINICOTINE V, DIOXINICOTINE VI etc.) on silicagel with an alkaline developant was the radical substituted in β. The densitometric method allowed the quantitative determination directly „in situ" of I, II and V (detected with R. Dragendorff), the accuracy of the measurements being ~ ± 5%.

Anterior, s-a arătat că, în anumite condiții de lucru, prin cromatografie pe strat subțire (C.S.S.) pot fi separați, și în acest fel identificați, unii dintre principalii alcaloizi β-piridinici naturali (compușii I, III, IV) prezenți în tutun, fumul de țigarete sau în metabolitii fumătorilor [1]. Ulterior, continuînd cercetările, a reieșit că în aceleași condiții C.S.S. poate oferi posibilitatea identificării și a altor produși înrudiți structural, la fel de importanți practic (II, V, VI) [2—4], numărul acestora putînd fi chiar mărit în funcție de procedeele aplicate pentru identificarea lor (valoarea R_f comparativ cu cea a standardelor, reacții după eluție sau direct *in situ*, analiză spectrală după eluție etc. [4]), dar și ca urmare a unor aspecte generale ce au în vedere comportarea în C.S.S. în funcție de compoziția și structura substanțelor.



În același timp, s-a căutat să se determine cantitativ direct *in situ* (prin tehnica densitometrică) principalii compuși menționați (I — V) separați prin C.S.S. și detectați cu reactivul Dragendorff, metodă ce nu a mai fost utilizată în cazul de față.

Sub aspect calitativ, experimentările au arătat că în situația compușilor discutați, ceea ce condiționează separările C.S.S. în condițiile de lucru descrise (suport gel de silice, developant bazic) [1] îl constituie radicalul substituit în β pe nucleul piridinic, acest lucru facilitînd atît separările cît și interpretarea rezultatelor (chiar și în lipsa substanțelor standard).

Determinarea cantitativă directă *in situ* a compușilor separați și detectați cu reactivul Dragendorff [5], după acidularea cromatoplăcii [6], a dat rezultate bune (~ ± 5%) numai în cazul produșilor I, II și V, acest procedeu fiind condiționat de sensibilitatea la detecție diferențiată de la caz la caz (~ 2,5—5 μg pentru I, V și VI și ~ 5—10 μg pentru II, III și IV). Ca urmare, în special a naturii radicalului β-substituit, (compușii cu >N — R au oferit o stabilitate mai mare a culorii decît cei cu >NH), dar, desigur, și ca urmare a performanțelor aparatului, în cazul de față adaptîndu-se un densitometru E.R.I. 65 m Carl Zeiss — Jena, dedicat în special lucrărilor de electroforeză.

Partea experimentală

Substanțele standard folosite au fost: nicotina — Suchard; cotinina II obținută prin sinteză oxidînd pe I [7]; anabasina III și nornicotina IV izolate prin C.S.S. preparativă din speciile de nicotină ce biosintetizează preferențial un alcaloid sau altul [4]; oxinicotina V și dioxinicotina VI obținută prin oxidarea lui I (aplicînd C.S.S. preparativă și reacțiile *in situ*) [3]. Toți compușii au fost unitari (puri) în condițiile C.S.S. ce se vor descrie în continuare.

Condițiile C. S. S. au fost cele descrise anterior [1]:

— suport (absorbant): silicagel G (Merck), grosime strat ~ 250 μ, activat ~ 1 h la ~ 110°C sau, silicagel GF_{254} D.C. Fertigplatten (Merck) grosime strat 250 μ (plăci neactivate);

— developant, amestecu alcalin: toluen—acetonă—metanol (absolut) — amoniac 25% (4:4,5:1:0,5 V/V); developarea s-a făcut ascendent, unidimensional pe o distanță de 15 cm în atmosferă saturată normal sau, cu hîrtie de filtru;

— detectarea s-a făcut prin localizarea petelor în lumină U.V. (254 nm) pe suportul fluorescent și cu reactiv Dragendorff [5] (după acidularea cromatoplăcii prin pulverizare conform procedeului descris) [6].

Identificarea compușilor necunoscuți s-a făcut prin microreacții sau spectral (în general în U.V.) după eluție (izolarea din pete). Pentru eluție s-a utilizat cloroformul în cazul compușilor cu $R_f > R_f$I și un amestec cloroform — metanol absolut (8:2 V/V) în cazul celor cu $R_f < R_f$I.

Microreacțiile efectuate au avut la bază procedeele: reducere (hidrogenare) cu Zn + CH_3COOH la cald; oxidare cu H_2O_2 30% la cald.

Produșii de reacție au fost identificați apoi tot prin C.S.S. după R_f (comparativ cu standardele) sau din nou prin microreacții. Reacțiile de oxidare s-au efectuat și direct *in situ* [3].

Spectrele în U.V. au fost efectuate în etanol absolut cu un aparat Unicam S.P. 800 cu înregistrare automată. Interpretarea rezultatelor s-a făcut comparativ cu spectrele obținute în situația substanțelor sau/și după indicațiile literaturii privind unii din derivații β-piridinici în general [8] și cei din tutun în particular [9—12].

Determinarea cantitativă directă in situ prin tehnica densitometrică

Pentru măsurătorile de concentrație prin tehnica densitometrică s-a utilizat:

— un aparat E.R.I. 65 m Carl Zeiss—Jena, cu integrator, destinat lucrărilor de electroforeză;

— plăci cromatografice cu silicagel GF_{254} D.C. Fertigplatten (Merck) grosime strat 250 μ dimensionate după cerințele aparatului (3,9 × 18,9 cm).

Condițiile experimentale de lucru cu densitometrul au fost: filtru pentru λ = 510 nm; fanta II (maximă); scara de integrare II (maximă: 1 cm^2 = 2,5 mm); scara maximă de sensibilitate 7; curbele de concentrație s-au înregistrat pe hîrtie milimetrică în ambele sensuri (front ⇆ start); linia de zero (bază) s-a corectat automat prin punerea în funcțiune a comutatorului respectiv dar și prin intervenții manuale atunci cînd a fost cazul.

Probele s-au aplicat pe linia de start cantitativ sub „formă de pată" cu ajutorul unui dispozitiv confecționat în acest scop [13].

În cazul lui V s-a recurs la două variante de lucru:

— în varianta 1, compusul I a fost aplicat la start în diferite concentrații (pe mai multe plăci) s-a oxidat *in situ* cu H_2O_2 în condițiile descrise [3];

— în varianta a 2-a, compusul V s-a obținut preparativ tot prin oxidarea lui I [3], după care s-a izolat [3] și s-a aplicat pe mai multe cromatoplăci.

În prima variantă s-a considerat că oxidarea a fost totală adică concentrația $V \simeq$ concentrația I și ca urmare, s-au înregistrat densitometric concentrațiile.

Condițiile de lucru în care se efectuează C.S.S. au fost cele descrise. După developare, cromatoplăcile s-au uscat ~5′ în atmosfera camerei, după care s-au pulverizat pentru acidulare cu reactivul descris [6] în două reprize (intercalînd o pauză pentru uscare, de ~15′). Apoi cromatoplăcile s-au pulverizat în una sau două reprize cu reactivul Dragendorff [5] proaspăt preparat. Ambele pulverizări trebuie să asigure o umectare completă și uniformă a cromatoplăcii atît în grosime, cît și pe suprafață. După detectare, cromatoplăcile s-au uscat în atmosfera camerei într-un loc ferit de lumină, după care s-au făcut citirile densitometrice, în ambele sensuri.

Au fost întocmite curbe etalon concentrație, μg — suprafață, cm^2, obținute prin măsurători repetate la diferite concentrații, calculîndu-se și ecuațiile dreptelor de regresie după relațiile cunoscute:

$$S(cm^2) = ac\ (\mu g) + b$$

$$a = \frac{n \Sigma cs - \Sigma c \Sigma s}{n \Sigma c^2 - (\Sigma c)^2}$$

$$b = \frac{\Sigma s - a \Sigma c}{n}$$

unde:

S este suprafața petelor în cm^2, înregistrată de aparat, calculată prin parametrul h (distanța în mm de la linia de zero la tangenta dusă la curba de integrare corespunzătoare);

c — concentrația probei, μg;

a, b — constantele ecuației;

n — numărul determinărilor.

Rezultate și discuții

Comportarea în C.S.S. (valorile R_f și la detectare) a compușilor β-piridinici în condițiile de lucru descrise. Valorile R_f

De la bun început trebuie să se menționeze că în cele ce urmează nu se va ține seama de faptul că mulți dintre produșii naturali β-piridinici (I — IV și ceilalți înrudiți) pot exista sub ambele forme izomere optic active (*d* și *l*) dar și ca racemați, deoarece condițiile C.S.S. în care s-a lucrat nu permit separarea unui izomer sau a altuia, influențele ce intervin în aceste cazuri, asupra valorii R_f, putînd fi neglijate. Se precizează de asemenea, că vor fi luate în continuare în considerație numai „bazele libere", fără a ne opri asupra formelor salifiate, deoarece acestea nu se pot separa corespunzător în condițiile descrise, conducînd la „pete cu cozi". Prin urmare se impune practic să se lucreze numai cu substanțe ca „baze libere".

Rezultă că valorile R_f prezentate în tabelul 1 pot fi valabile atît pentru formele *d*, *l* cît și pentru cele racemice numai în situația „bazelor libere".

În acest caz, după cum se constată din tabelul 1 în condițiile de lucru aplicate (silicagel, developant alcalin), compușii I — VI s-au dispus pe „harta cromatografică" în așa fel încît argumentează în favoarea unei influențe certe a radicalului din β asupra valorilor R_f. Se constată în primul rînd că atît compoziția cît și structura acestuia, prin efectele de polaritate mai mari sau mai mici (ex. $R_f > CO > R_f > N \rightarrow O > > R_f 2$ ($> N \rightarrow O$)) posibilitățile mai mari sau mai mici de fixare prin punți de hidrogen diferențiate și ele de la caz la caz în funcție și de „tipul grupării aminice" (ex. $R_f > N-CH_3 > > R_f > NH$), posibilitățile de fixare prin electronii neparticipanți *n* de la azot dar și ca urmare a unei eventuale salifieri (silicagelul oferind o suprafață acidă) deci, bazicitatea compușilor, toate separat dar și cumulat, pot contribui la scăderea sau creșterea relativă a valorilor R_f atunci cînd ne referim la un compus comparativ cu altul, în contextul suport (fază staționară) — compus — developant (fază mobilă).

Tabelul 1

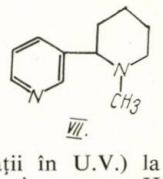
REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND SEPARAREA ȘI DETECTAREA UNOR DERIVAȚI β-PIRIDINICI NATURALI

Compusul	Formula	$R_f \times 100$*	Comportarea la detectare	
			în U.V. 254 nm	reactiv Dragendorff
Nicotina	I	66,00	Albastru brun pe fond galben	Roșu-cărămiziu
Cotinina	II	52,70	Albastru brun pe fond galben	Roșu → slab cafeniu
Anabasina	III	36,00	Albastru brun pe fond galben	Roșu → slab mov
Nornicotina	IV	22,00	Albastru brun pe fond galben	Roșu → slab mov
Oxinicotina	V	5,40**	Albastru brun pe fond galben	Roșu
Dioxinicotina	VI	0**	Albastru brun pe fond galben	Roșu

* Valori obținute pe silicagel GF_{254} D. C. Fertigplatten (Merck)
** Valori după două developări ($^2R_f = 1 - (1 - R_f)^2$)

Pe de altă parte, faptul că R_f III > R_f IV (ambele substanțe avînd substituit în β un radical de tip „amină secundară") s-a explicat că ar fi ca urmare a două efecte posibile: fie că prezența unei grupări — CH_2 — contribuie la creșterea acestei valori (cazul lui III), aspect întîlnit în special în situația unor hidrocarburi homoloage [14], fie că, mai degrabă, III are sau adoptă o conformație care defavorizează prin eventuale efecte sterice legăturile compus-suport (în situația lui IV influențele de conformație ale substituentului se pot neglija deoarece el reprezintă un ciclu de cinci atomi). Ultima ipoteză, ar fi argumentată și de faptul că bazicitatea piperidinei (substituentul în cazul lui III) este mai mare ($K_{25°C} = 1{,}6 \times 10^{-3}$ [15]) decît a pirolidinei substituentul lui IV ($K_{25°C} = 1{,}3 \times 10^{-3}$ [15]) și cu toate acestea, experimental a reieșit că R_f III > R_f IV (de altfel și R_f piperidină > R_f pirolidină) cînd, numai acest parametru ar fi fost suficient ca să determine o comportare cromatografică inversă (R_f IV > R_f III, radicalul piridil fiind același) dar, totuși nu la valori așa de nete ca cele de față (deoarece și *K* are valori foarte apropiate).

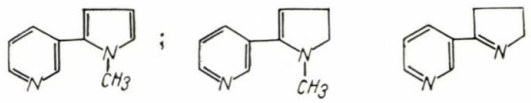
Conform acestei ipoteze este de așteptat ca și derivații N-alcalilați ai lui III (ex. N-metilanabasina VII) să aibă R_f uri > R_f derivați alchilați în nucleul pirolidinic (ex. I), ceea ce practic este confirmat prin valorile R_f comunicate de alți cercetători [16 — 18].



VII.

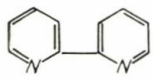
Prin oxidarea fotochimică a lui I (radiații în U.V.) la R_f uri > R_f I s-au situat 1—2 compuși. Deci nu erau II sau V. Analiza în U.V. a acestora a arătat deplasări batocrome care au fost atribuite unor conjugări în substituent, confirmate de fapt prin asemănarea lor cu spectrele compușilor dehidrogenați în acest [9]. Certificarea acestor presupuneri o constituie obținerea după reducere a compusului I. De altfel hidrogenarea cu Zn + CH_3COOH a N-metilpirolului la N-metilpirolină sau, a pirolului la pirolină, a fost comunicată ca posibilă [15]. Rezultă că la R_f uri > R_f I se vor situa compușii nesaturați în substituent (ex. nicotirina VIII, N-metilmiosimina IX, miosmina X etc [19,20]), această comportare în C.S.S. explicînd-o ca fiind urmarea de fapt a unei conjugări a electronilor π ai dublelor legături cu electronii *n* neparticipanți ai azotului (din substituent), ce vor fi astfel mai greu disponibili interacțiilor cu suportul, conducînd și la o scădere a bazicității și în acest fel la creșterea valorilor R_f. Aceste

observaţii experimentale cît şi interpretarea privind valorile R_f sînt în concordanţă şi cu datele practice prezentate de alţi cercetători [16—18] ce argumentează astfel în favoarea celor arătate.

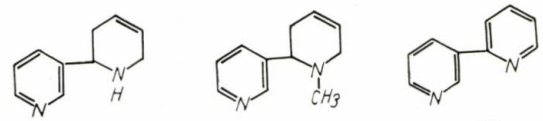


VIII. IX. X.

Un $R_f > R_f$ I a avut şi α,α′-dipiridilul (XI), comportare ce se poate explica identic cazului prezentat (prezenţa nesaturării în substituent). Pe de altă parte, acest compus (XI) a avut R_f ul $>$ R_f derivaţi de la I (dehidrogenaţi, VIII — X) observaţie ce se explică ca fiind urmarea unei „angajări mai mari" a electronilor de la azot în conjugarea n-π în cazul dipiridilului XI, comparativ cu derivaţii dehidrogenaţi în nucleul pirolidinic (VIII — X), ceea ce conduce implicit la posibilităţi mai mici de fixare şi respectiv, la R_f-uri mai mari (în primul caz şi, invers). Rezultă astfel că practic derivaţii naturali de tip β-piridinic cu substituent, reprezentînd un heterociclu nesaturat de şase atomi (ex. anatabina XII, N-metilanatabina XIII, β, α′-dipiridilul XIV, etc. [19, 20]) vor avea desigur în condiţiile C.S.S. descrise R_f-uri mai mari (spre front) decît cei ce conţin un heterociclu nesaturat de cinci atomi (ex. miosmina X, N-metilmiosmina IX, Nicotirina VIII etc. [19, 20]).



XI.



XII. XIII. XIV.

Tot la R_f uri $>$ R_f I, spre front, în aceleaşi condiţii de C.S.S. descrise s-au situat şi derivaţii alchilaţi ai piridinei şi anume picolinele, lutidinele şi colidina, compuşi ce se găsesc în fumul ţigaretelor [21], dar, care nu mai au un substituent cu azot dovedind încă odată că „fixarea" în special pe „centrii activi" mai ales acizi ai suprafeţei suportului silicagel se face atît prin intermediul nucleului piridinic (electroni neparticipanţi ai azotului şi cei π ai dublelor legături, după cum demonstrează şi S n y d e r pentru piridină şi alţi compuşi [22]) cît şi prin substituent, compoziţia şi structura sa chimică jucînd un rol însemnat, condiţionînd de fapt „mobilitatea" R_f-ul în contextul suport (fază staţionară) — compus — developant (fază mobilă), (fig. 1).

Pentru a departaja compusul V de VI, sînt necesare două developări repetate în aceleaşi condiţii, dovedind şi pe această cale efectul polarităţii ca urmare a prezenţei grupării $>$ N → O (R_f 2 ($>$ N → O) $\ll$ R_f $>$ N → O, tabelul 1).

În figura 2 s-a prezentat dispunerea pe „harta cromatografică" a celor 6 derivaţi β-piridinici (I — VI) [4], iar în figura 3 s-au rezumat concluziile practice privind posibilitatea de separare şi respectiv de identificare în funcţie de R_f dar şi de compoziţia şi structura lor chimică.

În acest fel, chiar şi în lipsa unor substanţe standard se pot face aproximaţii preliminare generale privind identitatea compuşilor, urmînd ca ulterior, anumite teste să certifice acest lucru (după eluţie prin reacţii, analiză spectrală, valori R_f comparativ cu substanţele standard etc.).

Condiţiile de developare descrise oferă astfel posibilitatea separării optime pe silicagel a principalilor derivaţi β-piridinici naturali. Lipsa „cozilor" dovedeşte că ele se conduc după izoterme aproape lineare, repartiţia substanţei în „pată" fiind uniformă (înregistrările densitometrice oferă vîrfuri aproape simetrice) demonstrînd astfel că ea se face după o curbă de tip Gauss. Practic, acest lucru facilitează măsurătorile R_f [23].

Comportarea la detectare

Compuşii I — VI ca atare nu sînt fluorescenţi în concentraţii mici aşa că nu au putut fi localizaţi prin acest procedeu pe plăcile cromatografice, după developare.

Pe suport fluorescent (GF_{254}) la 254 nm ei apar ca pete albastre-cenuşii pe fondul fluorescent, galben, al cromatoplăcilor (sting fluorescenţa acestuia), sensibilitatea procedeului fiind de ~1—5 μg/compus.

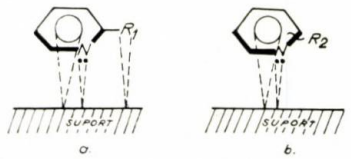


Fig. 1. Model prezumptiv privind fixarea compuşilor β-piridinici de suport:

a — R_1 conţine gruparea amină ($>$ NH, $>$ N—) şi eventual şi altele capabile de a forma legături cu suportul; *b* — R_2 nu conţine grupări amino sau, în general, capabile de a forma legături cu suportul.

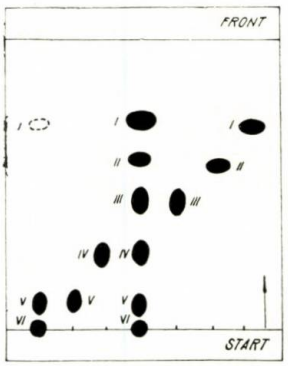


Fig. 2. Dispunerea pe „harta cromatografică" a compuşilor I — IV în condiţiile C.S.S. descrise efectuîndu-se două developări repetate

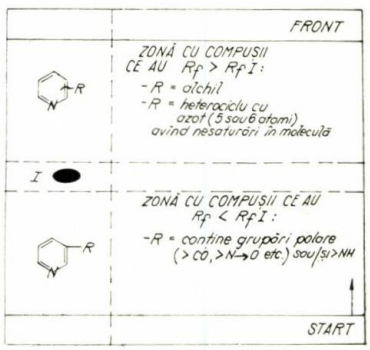


Fig. 3. „Hartă cromatografică model" privind dispunerea unor derivaţi β-piridinici în condiţiile C.S.S. descrise.

I = Nicotină

Reactivul Dragendorff oferă o sensibilitate diferenţiată la detecţie după pulverizare în condiţiile descrise [5, 6]: ~2,5—5 μg pentru I, V şi VI şi ~5—10 μg pentru II, III şi IV. Această comportare este probabil condiţionată de compoziţia şi structura radicalului β-substituit, compuşii de tip $>$ N—CH_3 oferind culori mai intense şi stabile, comparativ cu cei ce conţin $>$ NH (tabelul 1), ceea ce se poate explica prin faptul că reactivul Dragendorff este specific în special pentru aminele terţiare şi cuaternare nefiind stabil în mediu alcalin.

Pulverizarea preliminară cu agentul de acidulare facilitează detecţia, stabilizînd culorile [6].

Procedeele descrise (localizarea pe suportul fluorescent sau prin pulverizare cu reactivul Dragendorff) nu sînt însă specifice numai compuşilor discutaţi. În acest scop, se poate recurge la reactivul König (expunerea cromatoplăcii la vapori de BrCN, urmată de pulverizarea cu o amină aromată [14], reacţie specifică pentru nucleul piridinic, procedeul implicînd însă precauţii din partea experimentatorului ca urmare a toxicităţii reactivului (BrCN).

Cu privire la posibilitatea determinării cantitative prin metoda directă in situ (densitometric) după detectare cu reactivul Dragendorff

În tabelele 2—8 s-a prezentat rezultatele experimentale obţinute în cazul determinărilor menţionate privind compuşii I, II şi V.

Compuşii III şi IV nu au putut fi determinaţi cantitativ pe această cale, rezultatele obţinute nefiind reproductibile ca urmare a schimbării rapide a culorii (tabelul 1).

Din datele prezentate în tabele şi din figurile 4, 5 rezultă în primul rînd că valorile măsurate densitometric pentru S se aşază aproximativ pe o dreaptă foarte apropiată de cea obţinută cu ajutorul ecuaţiilor de regresie.

Tabelul 2

REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND MĂSURĂTORILE DENSITOMETRICE ÎN CAZUL NICOTINEI (I)

În lucru µl	În lucru µg	Nr. determinări	Parametrii măsurați h, mm	Parametrii măsurați S, cm²	Ecuația dreptei de regresie	Valori calculate cu ecuația dreptei de regresie pentru S
2,5	2,5	1	0,75	0,30	$S = 0{,}12\,C - 0{,}019$ $C = \frac{S + 0{,}019}{0{,}12}$	0,281
		2	0,50	0,20		
		3	0,50	0,20		
		valoarea medie	0,60	0,23		
5	5	1	1,50	0,60		0,581
		2	2,00	0,80		
		3	1,50	0,60		
		valoarea medie	1,66	0,66		
10	10	1	3,00	1,20		1,161
		2	3,50	1,40		
		3	3,00	1,20		
		valoarea medie	3,13	1,26		
15	15	1	4,00	1,60		1,781
		2	4,50	1,80		
		3	4,00	1,60		
		valoarea medie	4,16	1,66		
20	20	1	6,00	2,40		2,381
		2	6,00	2,40		
		3	5,50	2,20		
		valoarea medie	5,83	2,33		
25	25	1	7,00	2,80		2,981
		2	7,50	3,00		
		3	7,00	2,80		
		valoarea medie	7,16	2,86		
30	30	1	9,00	3,60		3,581
		2	10,00	4,00		
		3	9,00	3,60		
		valoarea medie	9,33	4,40		

Tabelul 3

REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND MĂSURĂTORILE DENSITOMETRICE ÎN CAZUL COTININEI (IV)

În lucru µl	În lucru µg	Nr. determinări	Parametrii măsurați h, mm	Parametrii măsurați S, cm²	Ecuația dreptei de regresie	Valori calculate cu ecuația dreptei de regresie pentru S
2,5	2,5	1	0	0	$S = 0{,}044 \cdot C - 0{,}066$ $C = \frac{S + 0{,}066}{0{,}044}$	0
		2	0	0		
		3	0	0		
		valoarea medie	0	0		
5	5	1	0,50	0,20		0,154
		2	0,50	0,20		
		3	0,50	0,20		
		valoarea medie	0,50	0,20		
10	10	1	1,00	0,40		0,374
		2	1,00	0,40		
		3	1,50	0,60		
		valoarea medie	1,16	0,46		
15	15	1	1,50	0,60		0,594
		2	1,50	0,60		
		3	1,50	0,60		
		valoarea medie	1,50	0,60		
20	20	1	2,00	0,80		0,814
		2	1,50	0,60		
		3	1,50	0,60		
		valoarea medie	1,66	0,66		
25	25	1	2,50	1,00		1,034
		2	2,50	1,00		
		3	2,00	0,80		
		valoarea medie	2,33	0,93		
30	30	1	3,50	1,40		1,254
		2	4,00	1,60		
		3	3,00	1,20		
		valoarea medie	3,50	1,40		

Tabelul 4

REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND MĂSURĂTORILE DENSITOMETRICE ÎN CAZUL OXINICOTINEI (V) (VARIANTA 1)

În lucru		Nr. determinări	Parametrii măsurați		Ecuația dreptei de regresie	Valori calculate cu ecuația dreptei de regresie pentru S
µl	µg		h, mm	S, cm²		
5	4,0	1	1,00	0,40	$S = 0{,}0875 \cdot C + 0{,}123$ $C = \frac{S - 0{,}123}{0{,}0875}$	0,473
		2	1,00	0,40		
		3	1,25	0,50		
		valoarea medie	1,08	0,43		
10	8,0	1	2,00	0,80		0,823
		2	2,00	0,80		
		3	2,25	0,90		
		valoarea medie	2,01	0,83		
15	12,0	1	3,00	1,20		1,173
		2	3,25	1,30		
		3	3,00	1,20		
		valoarea medie	3,08	1,23		
20	16,0	1	3,50	1,40		1,523
		2	4,00	1,60		
		3	4,00	1,60		
		valoarea medie	3,83	1,53		
25	20,0	1	4,50	1,80		1,873
		2	4,75	1,90		
		3	4,50	1,80		
		valoarea medie	4,58	1,83		

Tabelul 5

REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND MĂSURĂTORILE DENSITOMETRICE ÎN CAZUL OXINICOTINEI (V) (VARIANTA 2)

În lucru		Nr. determinări	Parametrii măsurați		Ecuația dreptei de regresie	Valori calculate cu ecuația dreptei de regresie pentru S
µl	µg		h, mm	S, cm²		
5	5	1	1,25	0,50	$S = 0{,}1 \cdot C - 0{,}02$ $C = \frac{S + 0{,}02}{0{,}1}$	0,498
		2	1,25	0,50		
		3	1,50	0,60		
		valoarea medie	1,33	0,533		
10	10	1	2,00	0,80		0,980
		2	2,25	0,90		
		3	2,50	1,00		
		valoarea medie	2,35	0,90		
15	15	1	3,50	1,40		1,480
		2	3,75	1,50		
		3	3,75	1,50		
		valoarea medie	3,66	1,46		
20	20	1	5,00	2,00		1,980
		2	5,00	2,00		
		3	5,00	2,00		
		valoarea medie	5,00	2,00		
25	25	1	6,00	2,40		2,480
		2	6,25	2,50		
		3	6,50	2,60		
		valoarea medie	6,25	2,50		

Valorile mai mari pentru S în cazul compusului I comparativ cu cele obținute pentru II, la aceleași concentrații (lucrîndu-se cu același filtru) se explică ca fiind urmarea culorii diferite, realizate la detectare cu reactivul Dragendorff (tabelul 1), dar și a faptului că aceasta se schimbă în timp estompîndu-se, ceea ce duce de fapt și la o sensibilitate mai mică la detecție (în cazul lui II).

În ceea ce privește compusul V din figura 6, se vede că se obțin cu ajutorul ecuațiilor de regresie drepte ce diferă ca pantă, ceea ce nu constituie de fapt decît urmarea celor două procedee aplicate pentru dozarea produsului obținut în două variante: direct (varianta 1), prin oxidarea *in situ* a lui I [3] făcîndu-se aproximația că întreaga cantitate din I s-a transformat în V (concentrația I $\simeq$ concentrația V, deoarece urmele slabe din I nereacționat după detectare nu au mai fost înregistrate de aparat); preparativ (varianta a 2-a), tot prin oxidarea lui I [3], compusul V izolat aplicîndu-se pe cromatoplăci în diferite concentrații. Această aproximație a condus implicit și la valori diferite pentru S (tabelele 4, 5 și figura 6). Se apreciază totuși că ambele variante pot fi folosite, alegerea uneia sau alteia fiind condiționată de cantitatea de substanță disponibilă (I), de timpul de lucru și respectiv de precizia determinărilor ce se efectuează.

În ceea ce privește abaterile de la medie, se constată că ele nu depășesc $\pm 5\%$ în cazul tuturor determinărilor (tabelele 6—8), încadrîndu-se astfel în limitele de precizie obținute în general pentru astfel de măsurători.

Se remarcă astfel că procedeul descris permite dozarea rapidă a principalului compus (I) și a unor produși ai săi de oxidare (II și V) importanți practic, atît pentru lucrările toxicologice cît și pentru cele din domeniul tutunului.

De asemenea, trebuie menționat faptul că atît precizia cît și celelalte aspecte legate de sensibilitatea și performanțele metodei au fost condiționate și de aparatul folosit care nu este dedicat lucrărilor de C.S.S., experimentările noastre adaptîndu-l în acest scop.

Tabelul 6

REZULTATE EXPERIMENTALE ÎN CAZUL DETERMINĂRII DENSITOMETRICE A NICOTINEI (I)

Nr. determinării	În lucru		Parametrii experimentali determinați		Cantitatea găsită experimental									
					cu ajutorul curbei etalon					cu ecuația dreptei de regresie $\left(C = \frac{S + 0{,}019}{0{,}12}\right)$				
	µl	µg	h, mm	S, cm²	µg	%	ε	ε²	rezultate statistice	µg	%	ε	ε²	rezultate statistice
1	15	15	4,50	1,8	15,00	100,00	+2,584	6,677	$M = 97{,}416$	15,15	101,00	+2,857	8,1585	$M = 98{,}143$
2	15	15	4,50	1,8	15,00	100,00	+2,584	6,677		15,15	101,00	+2,857	8,1585	
3	15	15	4,00	1,6	13,375	89,16	−8,256	68,161	$S_M = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon^2}{n(n-1)}} =$	13,49	89,93	−8,213	67,4534	$S_M = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon^2}{n(n-1)}} =$
4	15	15	4,25	1,7	14,250	95,00	−2,416	5,837		14,32.	95,46	−2,683	7,1984	
5	15	15	4,50	1,8	15,00	100,00	+2,584	6,677		15,15	101,00	+2,857	8,1585	
6	25	25	7,50	3,0	25,00	100,00	+2,584	6,677	$= 2{,}712$	25,15	100,60	+2,457	6,0368	$= 1{,}225$
7	25	25	7,00	2,8	23,375	93,50	−3,916	15,335	$\alpha = 0{,}95$	23,49	93,96	−4,183	17,4974	$\alpha = 0{,}95$
8	25	25	7,50	3,0	25,00	100,00	+2,584	6,677	$t\alpha = 2{,}26$	25,15	100,60	+2,457	6,0368	$t\alpha = 2{,}26$
9	25	25	7,50	3,0	25,00	100,00	+2,584	6,677	$97{,}416 \pm 2{,}712\%$	25,15	100,60	+2,457	6,0368	$98{,}143 \pm 2{,}768\%$
10	25	25	7,25	2,9	24,125	96,50	−0,916	0,839		24,320	97,28	−0,863	0,7447	
					ε	974,16	0	130,234		ε	981,43	0	135,489	

Tabelul 7

REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND DETERMINAREA DENSITOMETRICĂ A COTININEI (IV)

Nr. determinării	În lucru		Parametrii experimentali determinați		Cantitatea găsită experimental									
					cu ajutorul curbei etalon					cu formula dreptei de regresie $\left(C = \frac{S + 0{,}066}{0{,}044}\right)$				
	µl	µg	h, mm	S, cm²	µg	%	ε	ε²	rezultate statistice	µg	%	ε	ε²	rezultate statistice
1	25	15	1,50	0,60	15,0	100,00	+2,667	7,113	$M = 97{,}333$	15,12	100,80	+4,375	19,140	$M = 96{,}425$
2	15	15	1,50	0,60	15,0	100,00	+2,667	7,113		15,12	100,80	+4,375	19,140	
1	15	15	1,25	0,50	12,5	83,33	−14,003	196,084	$S_M = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon^2}{n(n-1)}}$	12,86	85,73	−10,695	114,383	$S_M = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon^2}{n(n-1)}}$
4	15	15	1,50	0,60	15,0	100,00	+2,667	7,113		15,12	100,80	+4,375	19,140	
5	15	15	1,50	0,60	15,0	100,00	+2,667	7,113	$= 4{,}18$	15,12	100,80	+4,375	19,140	
6	25	25	2,50	1,00	25,0	100,00	+2,667	7,113	$\alpha = 0{,}95$	24,22	96,88	+0,455	0,207	$= 3{,}842$
7	25	25	2,50	1,00	25,0	100,00	+2,667	7,113	$t\alpha = 2{,}26$	24,22	96,88	+0,455	0,207	$\alpha = 0{,}95$
8	25	25	2,50	1,00	25,0	1 00,00	+2,667	7,113		24,22	96,88	+0,455	0,207	$t\alpha = 2{,}26$
9	25	25	2,25	0,90	22,5	90,00	−7,333	53,773	$97{,}333 \pm 4{,}18\%$	21,95	87,80	−8,625	74,390	
10	25	25	2,50	1,00	25,00	100,00	+2,667	7,113		24,22	96,88	+0,455	0,207	$96{,}425 \pm 3{,}842\%$
						ε 973,33	0	306,761			ε 964,25	0	266,161	

Tabelul 8

REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND DETERMINAREA DENSITOMETRICĂ A OXINICOTINEI (V)

Nr. determinării	În lucru		Parametrii experimentali determinați		Cantitatea găsită experimental, calculată cu ecuațiile de regresie									
					(reacție *in situ*) $S = 0{,}0875C + 0{,}123$					(metoda preparativă) $S = 0{,}1C - 0{,}02$				
	µl	µg	h, mm	S, cm²	µg	%	ε	ε²	rezultate statistice	µg	%	ε	ε²	rezultate statistice
1	10	10	2,25	0,90	8,88	88,80	−10,62	112,764	$M = 99{,}42$	9,20	92,00	−3,64	13,2496	$M = 95{,}64$
2	10	10	2,50	1,00	10,02	100,20	+0,78	0,2584	$S_M = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon^2}{n(n-1)}} =$	10,20	102,00	+6,36	40,4496	
3	10	10	2,50	1,00	10,02	100,20	+0,78	0,2584		10,20	102,00	+6,36	40,4496	$S_M = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon^2}{n(n-1)}} =$
4	20	20	5,00	2,00	21,45	107,25	+7,83	60,3089		20,20	101,00	+5,36	28,7296	
5	20	20	4,75	1,90	20,30	101,50	+2,08	4,3264		19,20	96,00	+0,36	0,1296	
6	20	20	4,50	1,80	19,16	95,80	−3,62	13,1044	$= \sqrt{3{,}1244} = 1{,}76$	18,20	90,50	−5,14	26,4196	$= \sqrt{2{,}503} = 1{,}58$
7	20	20	4,50	1,80	19,16	95,80	−3,62	13,1044		18,20	90,50	−5,14	26,4196	
8	25	25	6,00	2,40	26,02	104,80	+5,38	28,9444	$\alpha = 0{,}95$	24,2	96,80	+1,16	1,3456	$\alpha = 0{,}95$
9	25	25	6,00	2,40	26,02	104,80	+5,38	28,9444	$t\alpha = 2{,}26$	24,2	96,80	+1,16	1,3456	$t\alpha = 2{,}26$
10	25	25	5,50	2,20	23,73	95,04	−4,38	19,1844	$M = 99{,}42$	22,2	88,80	−6,84	46,7856	$M = 95{,}64$
					ε	994,19	0	281,1981	$99{,}42 \pm 3{,}98$	ε	956,40	0	225,324	$95{,}64 \pm 3{,}57$

Fig. 4. Reprezentarea grafică a valorilor S și C pentru I:
● — valori experimentale; o— valori obținute cu ecuația dreptei de regresie.

Fig. 5. Reprezentarea grafică a valorilor S și C pentru II:
● — valori experimentale; o— valori obținute cu ecuația dreptei de regresie.

Fig. 6. Reprezentarea grafică a valorilor S și C pentru V.

Concluzii

Corelările între comportarea în C.S.S. (R_f și la detecție) și structura unor derivați β-piridinici naturali au arătat că această tehnică cromatografică este adecvată pentru identificarea compușilor, ea fiind condiționată de substituentul din poziția β.

Măsurătorile de concentrație prin tehnica directă *in situ* (densitometric) după separarea prin C.S.S. și detecție cu reactivul Dragendorff au condus la rezultate bune, precizia determinărilor încadrîndu-se în limitele $\sim \pm 5\%$ în cazul nicotinei (I), cotininei (II) și oxinicotinei (V), singurii compuși ce au oferit rezultate reproductibile în acest gen de determinare.

Bibliografie la pagina 965.

CORNELIU MANOLIU
PAUL GH. ZUGRĂVESCU

Dezagregarea sub presiune

D.C. 542.42.062.

The constructive description of a new type of laboratory autoclave with cooling jacket and having a capacity ranging from 80 up to 120 cc is presented. By means of this autoclave, disaggregations up to 160°C and 6 atms. may be effected, thus providing the decrease of disaggregation time, reagent volume and sample contamination as well. The autoclave may be manufactured in an engineering shop commonly equipped.

În ultima vreme, chimia analitică apelează din ce în ce mai mult la metodele instrumentale, ca: polarografia, culometria și spectrometria de fluorescență. O arie foarte mare de răspîndire o au în special metodele spectrofotometrice de flacără în emisie și absorbție atomică. Aceste metode permit efectuarea unor determinări suficient de precise, la concentrații foarte mici (de ordinul p.p.m.) și ceea ce este mai important, se pot efectua într-un timp extrem de scurt și de cele mai multe ori fără o separare chimică prealabilă a elementului care se determină. Cîștigul de timp, simplitatea cu care se fac aceste determinări, au permis să se ridice mult precizia, putîndu-se calcula rezultatul final dintr-un număr mai mare de determinări [1].

Deoarece majoritatea determinărilor se efectuează asupra probelor aduse în soluție, exceptînd probele solubile în apă, toate celelalte trebuie supuse în prealabil operației de solubilizare prin dezagregare umedă sau uscată, acidă sau alcalină [2].

În numeroase cazuri, pentru pregătirea probelor se recurge la dezagregările cu acizi, cel mai frecvent fiind folosiți acizii: clorhidric, azotic, percloric, sulfuric, fluorhidric etc., precum și topiturile cu fondanți: carbonatul de sodiu, hidroxidul de sodiu, boraxul, pirosulfatul de potasiu, etc. fără a mai aminti și amestecurile de acizi sau de fondanți [3].

Analizate din punct de vedere al folosirii lor la efectuarea analizelor instrumentale, la determinări de concentrații mici (p.p.m.), aceste procedee de dezagregare devenite clasice, prezintă o serie de inconveniente din care citățm cîteva mai importante:

— se folosesc în general cantități foarte mari de acizi în comparație cu cantitatea de probă luată în lucru (exces de acid față de probă, pentru menținerea concentrației acidului care scade datorită pierderilor prin evaporare etc.);

— operațiile de dezagregare trebuie făcute sub nișă din cauza vaporilor care se degajă;

— la efectuarea dezagregărilor uscate prin topituri, se folosește un exces mare de fondant;

— la majoritatea dezagregărilor uscate prin topitură, sînt necesare ustensile din platină;

— consum mare de energie pentru efectuarea topiturilor;

— după efectuarea topiturilor, de cele mai multe ori dezagregarea se continuă cu aducerea topiturii în soluție cu acizi, crescînd astfel și mai mult consumul de reactivi;

— în majoritatea cazurilor, operațiile de dezagregare sînt de lungă durată și uneori necesită operații multiple;

— folosirea unor cantități mari de reactivi (acizi, fondanți, etc.) pentru solubilizarea probelor care trebuie apoi îndepărtați;

— îndepărtarea este posibilă prin evaporări repetate în cazul acizilor (operații de lungă durată), iar în cazul fondanților, sărurile din soluție nu mai pot fi îndepărtate, ele creînd neajunsuri la determinarea propriu-zisă (exemplu la pulverizarea soluțiilor în flacără la analiza flamfotometrică);

— folosirea cantităților mari de reactivi poate contamina proba cu elemente ce se determină, sau cu elemente care interferă în determinarea urmărită;

— multitudinea operațiilor, durata lor, pot duce la pierderi în elementul care se determină, sau să mărească eroarea de determinare a acesteia;

— contactul îndelung între acizii folosiți la dezagregare cu pereții vasului de sticlă, poate aduce contaminări cu elemente provenite din sticlă.

Toate aceste inconveniente, pot fi parțial sau total eliminate prin folosirea „dezagregării sub presiune". Primele lucrări de literatură privind dezagregarea sub presiune sînt relativ recente, datînd din jurul anilor 1959—1962 [4—7] fiind cu precădere elaborate pentru dezagregarea unor silicați naturali (greu de dezagregat), folosind autoclave de presiune căptușite cu platină, dezagregările făcîndu-se cu acid fluorhidric sau acid fluorhidric în amestec cu acid sulfuric.

În figura 1 se redă schema unei microautoclave folosite de May și Rowe [8] în 1965 pentru dezagregarea silicaților cu acid fluorhidric, lucrînd la temperaturi de peste 400 °C.

Jito folosește pentru prima dată o autoclavă sub presiune în 1962, căptușită cu teflon [9]. Temperatura la care se poate lucra cu o astfel de auto-

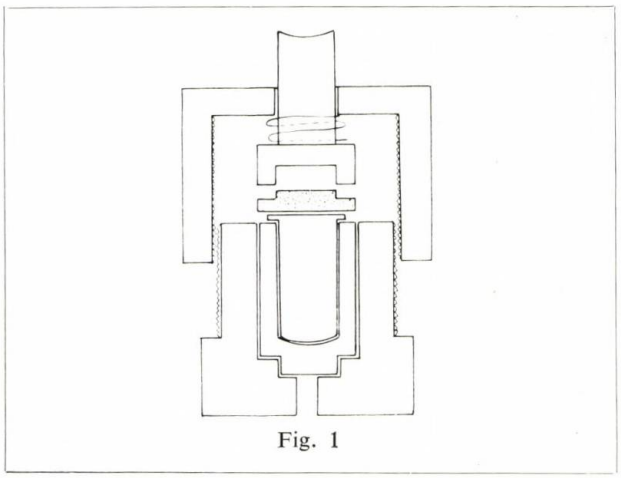


Fig. 1

clavă este de maximum 200 °C, temperatură suficientă pentru dezagregarea unei game largi de silicați.

Langmyhr [10—16] a sesizat o serie de avantaje indiscutabile ale metodei de dezagregare a silicaților naturali sub presiune, pentru analiza elementelor componente ale acestora prin spectrofotometria de absorbție atomică. Acest lucru se remarcă și prin aceea că Pinta [17], include în lucrarea sa, la metodele de dezagregare a minereurilor și rocilor folosite la analiza prin absorbție atomică și dezagregarea sub presiune descrisă de F. J. Langmyhr. Astfel, aceasta devine o metodă consacrată. Firma Perkin Elmer prezintă în programul său de producție, o autoclavă de dezagregare căptușită cu teflon, elaborînd și metode de analiză a silicaților naturali [18—19], încît în 1972—1974 metoda devine curent folosită la dezagregarea silicaților naturali [20] și chiar a unor minereuri sulfuroase [21].

De remarcat că în toate lucrările citate, autorii s-au ocupat de dezagregarea sub presiune, folosind-o acolo unde procedeele clasice de dezagregare nu au dat rezultate satisfăcătoare, anume la silicații naturali, folosind fie acid fluorhidric ca atare, fie acid fluorhidric în amestec cu acid sulfuric, acid clorhidric sau acid percloric. Ca avantaje se menționează doar faptul că unele tipuri de roci au putut să fie solubilizate, că dezagregarea se pretează foarte bine în scopul analizei prin absorbție atomică, prin aceea că se înlătură topiturile cu fondanți și de asemenea este înlăturată contaminarea probei.

Reluînd cercetările privitoare la dezagregarea sub presiune și la alte probe ca oxizi, spineli etc. s-au putut stabili o serie întreagă de avantaje oferite de această dezagregare ca:

— metoda poate fi extinsă la toate probele care se aduc în soluție prin dezagregare cu acizi sau amestecuri de acizi, ori fondanți;

— cantitatea de acid folosită scade de pînă la 5 ori, în comparație cu dezagregarea liberă;

— timpul de dezagregare scade foarte mult, practic cele mai „rebele" probe se dezagregă sub presiune în cel mult 30 de min;

— folosirea unor cantități mult mai mici de acid, ușurează, atunci cînd este necesar, operația de îndepărtare a acidului;

— contaminarea probei din exterior este cu totul eliminată;

— folosirea unor cantități mai mici de reactivi, micșorează corespunzător contaminarea probei cu impuritățile din reactivi;

— prin scurtarea timpului de dezagregare, pe lîngă economia de timp, se obține și o însemnată economie de energie, deoarece majoritatea dezagregărilor se fac la temperaturi cuprinse între 110—160 °C (chiar atunci cînd se folosesc autoclave speciale cu căptușeală de platină, temperatura nu trece de 400 °C, iar durata de încălzire maximă este de 30—45 min);

— se poate elimina folosirea nișelor, deoarece întreaga operație de dezagregare are loc într-un spațiu etanș;

— se pot înlocui cu succes dezagregările cu fondanți, prin dezagregări cu acizi. Acest lucru prezintă importanță în practica analizei spectrochimice prin absorbție și emisie atomică, soluțiile obținute fiind lipsite de concentrații mari de săruri ca în cazul dezagregărilor cu fondanți.

Numai aceste cîteva avantaje sumar expuse, arată cît de utilă devine folosirea dezagregării sub presiune într-un laborator de analize.

În figura 2 este redată schema unei autoclave sub presiune pentru dezagregare, construită de autori. Aceasta se compune dintr-un vas de oțel inoxidabil prevăzut cu o cămașă exterioară pentru răcire cu apă. În interior se află un pahar de teflon cu o capacitate de 80 pînă la 120 cm^3, acoperit de un capac de teflon prevăzut cu o garnitură de etanșare care trebuie să fie din cauciuc siliconic. (Atunci cînd nu se lucrează cu acizi oxidanți, se poate folosi și cauciuc obișnuit). Capacul autoclavei este prevăzut cu un arc care apasă asupra capacului de teflon, jucînd rolul unei supape de siguranță, avînd în acest scop

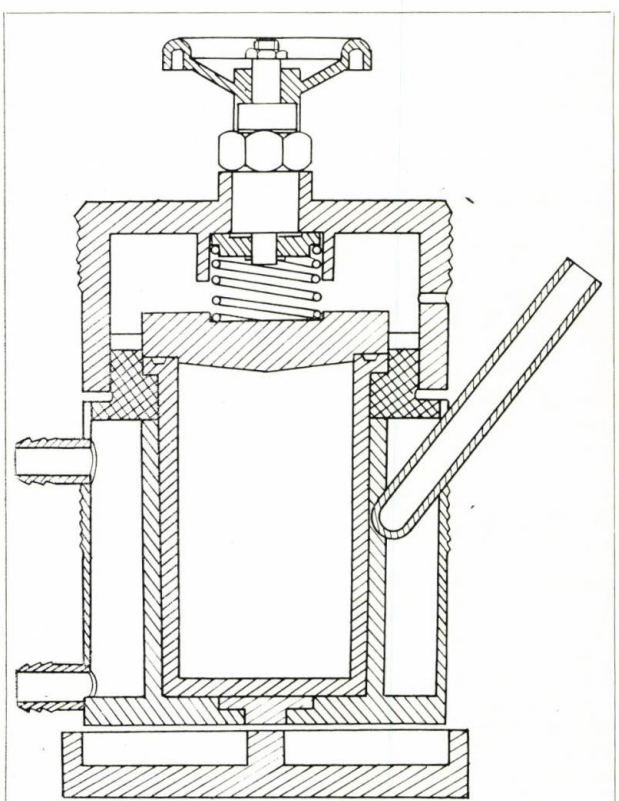


Fig. 2

și un orificiu lateral. Dispozitivul este prevăzut cu o teacă pentru termometru. În interiorul paharului se poate folosi un agitator electromagnetic tot cu înveliș de teflon. Încălzirea se face cu o plită electrică de 500 W. Cu această autoclavă se poate lucra practic pînă la 160 °C la o presiune de 6 atm., suficientă pentru o gamă mare de dezagregări. Timpul de încălzire variază în funcție de natura probelor, de la 10 la 30 min. După încălzire la temperatura dorită, autoclava se poate răci foarte repede cu un jet de apă rece care poate circula prin camera de răcire. Autoclava se deschide numai după răcire. Practic, însumînd operația de cîntărire a probei în paharul de teflon, cu trecerea cantitativă a soluției într-un balon cotat și cu timpul maxim de încălzire, operațiunea nu durează mai mult de o oră. S-au putut dizolva prin această metodă probe de oxizi, care, în mod obișnuit prin metodele clasice de dezagregare, se solubilizau timp de 10—16 ore pe baia de apă cu circa 25 cm^3 HCl (pentru 0,1 g probă), în numai 15 min cu 5 cm^3 HCl.

Practic, în autoclava de dezagregare sub presiune (fig. 2), se pot lua în lucru între 0,05 pînă la 0,200 g probă, de regulă fin mojarată în prealabil într-un mojar de agat, în funcție de natura probei. Aceasta se tratează fie numai cu 5 pînă la 10 cm^3 acid fluorhidric, cu 5 cm^3 acid fluorhidric și 1—2 cm^3 acid azotic, sau 5 cm^3 acid fluorhidric și 5 cm^3 acid sulfuric, sau un amestecător de 2,5 cm^3 acid fluorhidric, 2 cm^3 acid clorhidric și 2 cm^3 acid azotic. Aceste amestecuri de acizi sînt indicate pentru dezagregarea silicaților. Desigur, după natura probei de analizat se va alege acidul sau amestecul de acizi cel mai convenabil, 10 cm^3 acid sau amestec de acid fiind suficient pentru dezagregarea unei probe de 0,05 pînă la 0,200 g.

Folosirea a două sau mai multe autoclave de acest gen, permit efectuarea rapidă a unor determinări în paralel.

Concluzii

Dezagregarea sub presiune, foarte simplu de realizat în orice laborator, aduce o serie de avantaje de necontestat, putînd fi folosită nu numai pentru probe greu de dezagregat, dar și pentru orice alt fel de probă. Metoda determină economie de timp, de reactivi, conduce la reducerea contaminării probelor cu impurități din reactivi și înlocuiește în multe cazuri dezagregarea cu fondanți (prin topitură). Este o metodă indicată cu predilecție la dezagregarea probelor pentru analiza spectrochimică de emisie și absorbție atomică.

Bibliografie

1. Lacroix, Y., Analyse Chimique — interprétation des rézultats par le calcul statistique, Ed. Masson, Paris VI, 1962.
2. Macarovici, Gh. Const., Manual de chimie analitică cantitativă — gravimetria — Ed. Tehnică, București, 1956, p. 35.
3. Alexeevski, E. V., Golț, R. K. și Musakin, A. P., Analiza cantitativă — Ed. Tehnică, București, 1955, p. 45.
4. Rilei, J. P. și Williams, H. P., Mikrochim Acta, **4**, 1959, p. 516.
5. Graff, P. R. și Langmyhr, F. J., Anal. Chim. Acta, **21**, 1959, p. 429.
6. Stevens, R. E. și Niels, W. W., Stevens, R. E. și alții, Second raport on a comparative investigation of the composition of two silicate rocks, U.S. Geol. Surv. Bull., 1113, 1960, p. 3.
7. Ito, J., Tokyo, Univ. Coll. Gen. Educ. Sci. Papers, **11**, 1961, p. 47.
8. May, I. și Rowe, J. J., Anal. Chim. Acta **33**, 1965, p. 648.
9. Ito, J., Bull. Chem. Soc. Japan **35**, 1962, p. 225.
10. Langmyhr, F. J. și Seveen, S., Anal. Chim. Acta, **32**, 1965, p. 1.
11. Langmyhr, F. J. și Paus, P. E., Anal. Chim. Acta, **43**, 1968, p. 397.
12. Langmyhr, F. J. și Paus, P. E., Anal. Chim. Acta, **43**, 1968, p. 508.
13. Pangmyhr, F. J. și Paus, P. E., Anal. Chim. Acta, **45**, 1969, p. 157.
14. Langmyhr, F. J. și Paus, P. E., Anal. Chim. Acta, **45**, 1969, p. 173.
15. Langmyhr, F. J. și Paus, P. E., Anal. Chim. Acta, **47**, 1969, p. 371.
16. Langmyhr, F. J. și Paus, P. E., Anal. Chim. Acta, **50**, 1970, p. 515.
17. Pinta, M., Spectrométrie d'Absorption Atomique, Masson et Cie Editéurs Paris VI, 1971.
18. * * * Perkin Elmer, Bodenseewerk, Program 73/74 — Autoclavă, p. 21.
19. Grobenski, Z., Analysentechnische Berichte, Perkin-Elmer 31 E, 1973.
20. Knoop, P., Analytical Chemistry, **46**, 1974, p. 965.
21. Rubescka, J., Anal. Chim. Acta **40**, 1968, p. 187.

* * *

brevet

PROCEDEU DE OBȚINERE A AMINELOR SAU POLIAMINELOR POLIETOXILATE

BREVET R.S.R. NR. 57.760

Invenția se referă la un procedeu de obținere a aminelor sau poliaminelor polietoxilate, substanțe cu proprietăți tensioactive.

Procedeul de obținere a aminelor sau a poliaminelor polietoxilate constă în etoxilarea aminelor sau poliaminelor cu 1—60 moli de oxid de etilenă la presiunea de 1—100 at. și temperatura de 50—120 °C. Reacția are loc prin inițiere cu însămînțare în prezență de 0,1—10% din amina sau polimaina respectivă, cu un grad de etoxilare de 2—6 moli de oxid de etilenă adiționați, după care produsul obținut se poate transforma într-o sare, prin tratare cu acizi organici sau anorganici.

Procedeul prezintă următoarele avantaje:

— materiile prime sînt ușor accesibile;

— procedeul este ușor industrializabil;

— permite obținerea unei game largi de produse care sînt lipsite de urme de acizi sau baze, au o culoare deschisă și conținutul în cenușe practic nul.

Dosar nr. 69.933 Int. cl.: C 07 c 95/02
Data înregistrării: 1.02.1972 Cl.: 12 q, 1/01
Data publicării: 19.10.1974 C.Z.U.: 661.717.3

Autori: Titular:
Dr. chim. Iosif Drimuș Combinatul petrochimic-Brazi
Ing. Angela Lupu

ION ANGHELACHE

Metode de determinare a principalilor poluanţi din gazele de evacuare ale motoarelor cu ardere internă

D.C. 621.436:628.512

The techniques worked out and used within the framework of the Organic Chemistry Laboratory of the Oil and Gas Institute for determining the main noxious factors in the exhaust gases from internal-combustion engines (CO, NOx, Hc) are presented.

Problema combaterii poluării atmosferei prin gazele de evacuare ale motoarelor cu ardere internă, reprezintă o preocupare de interes major, atît pe plan mondial, cît şi pentru ţara noastră.

Cercetările ce se efectuează în acest domeniu de diferite colective din ţară, urmăresc diminuarea concentraţiilor de noxe, atît prin ameliorarea condiţiilor de ardere în motor (îmbunătăţiri constructive sau funcţionale ale motoarelor), cît şi prin adoptarea unor soluţii post combustie, care au ca scop eliminarea noxelor după formare (recircularea gazelor, post arzătoare, reactori catalitici etc.).

La Institutul de Petrol şi Gaze, se cercetează în colaborare cu alte colective (I.P. Bucureşti, I.C.P.R.P.-Ploieşti), influenţa unor aditivi pentru carburanţi în vederea combaterii poluării prin gazele emise de motoarele cu ardere internă.

În scopul caracterizării efectului aditivilor utilizaţi asupra nivelului compuşilor poluanţi în funcţie de regimurile diferite de funcţionare ale motoarelor, precum şi de natura şi compoziţia carburanţilor, a fost necesară punerea la punct a unor metode analitice de referinţă pentru dozarea principalelor noxe: oxid de carbon (CO), oxizi de azot (NO_x), hidrocarburi (Hc).

O mare parte dintre tehnicile de analiză aplicate la determinarea poluanţilor enumeraţi, sînt rezumate într-o serie de monografii şi lucrări de ansamblu [1—8].

Este de subliniat că aplicarea diferitelor metode de dozare este în funcţie de ordinul de mărime al concentraţiilor de noxe în gazele de evacuare, părţi pe milion (p.p.m.) sau procente. În tabelul 1 şi figura 1 sînt prezentate limitele între care variază concentraţiile medii ale componenţilor reprezentativi din gazele de eşapament.

În afară de compuşii menţionaţi în tabelul 1, în emisiile de eşapament s-au mai identificat şi produşi oxigenaţi, ca, de exemplu: aldehide, cetone, alcooli [9—11]. Nu ne vom referi la metodele de determinare a acestora şi nici la cele aplicate pentru analiza particulelor solide [12], a substanţelor cancerigene [13,14] sau a compuşilor cu plumb [15].

Pentru determinarea principalilor poluanţi din gazele de eşapament, în cadrul lucrărilor noastre s-au elaborat următoarele metode:

Tabelul 1

CONCENTRAŢII MEDII ALE PRINCIPALILOR COMPONENŢI EXISTENŢI ÎN GAZELE DE EŞAPAMENT ALE MOTOARELOR CU ARDERE INTERNĂ, ÎN FUNCŢIE DE NATURA CARBURANŢILOR ŞI DE REGIMUL DE FUNCŢIONARE

Carburant	Componenţi	Ralenti	Regim	Accelerare	Decelerare
Benzină	N_2 % volume	70,4	73,2	71,0	70,4
	H_2O % volume	13,0	13,1	13,2	13,0
	CO % volume	5,2	0,8	4,2	5,2
	CO_2 % volume	9,5	12,5	10,2	9,5
	Hc p.p.m.	750	300	400	4000
	NO_x p.p.m.	30	1500	3000	60
Motorină	CO p.p.m.	0	0	500	0
	HC p.p.m.	250	65	115	250
	NO_x p.p.m.	60	240	850	30

Oxidul de carbon (CO), precum şi bioxidul de carbon, oxigenul şi azotul se determină cu ajutorul cromatografiei în fază gazoasă.

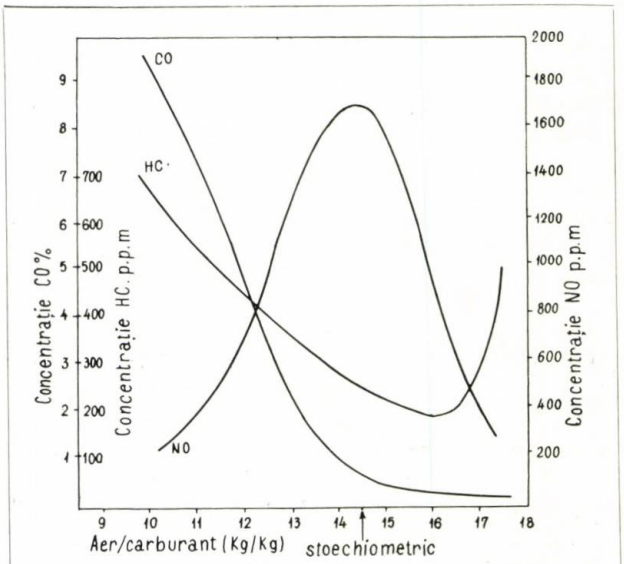


Fig. 1. Variaţia concentraţiilor de noxe din gazele de evacuare în funcţie de valoarea coeficientului excesului de aer (λ).

Oxizii de azot (NO_x), se dozează global ($NO + NO_2$), colorimetric, prin aplicarea metodei Saltzman-modificată.

Hidrocarburile (HC), se determină global, cromatografic, prin utilizarea unui detector cu ionizare de flacără.

La elaborarea metodelor enumerate, s-au luat în considerație mai multe criterii și anume: sensibilitate, reproductibilitate, aplicabilitate pe intervale de concentrații frecvent întîlnite, durata analizei.

Determinarea oxidului de carbon (CO) din gazele de evacuare prin metoda cromatografiei în fază gazoasă

Pentru dozarea oxidului de carbon din gazele de evacuare ale motoarelor cu ardere internă, în prezent se aplică un mare număr de metode și aparate ce se bazează fie pe reacții chimice (acidimetrie, gravimetrie, colorimetrie, nefelometrie etc.) sau pe metode fizice (polarografice, conductometrice, spectrometrie I.R., cromatografie etc.) [1—8].

Deoarece metodele chimice sînt, în general, mai laborioase, necesitînd un timp de analiză relativ lung, acestea sînt înlocuite tot mai mult cu analizoare ce folosesc detectori în I.R. sau de alte tipuri, care permit determinarea continuă a CO în domenii largi de concentrații. Se pot cita astfel cîteva din analizoarele comerciale: analizor URAS-model 1 și 2, firma Hartmann Braun — R.F.Germania, Abgasinfralit, firma VEB Iunkalor-R.D.Germană, analizor Beckman — model 15A și 315B, firma Beckman—U.S.A., aparate ONERA — 80 și ANIR — 11, Franța, analizor UVE-21-firma Honeywell Inc. Adv. Develop. Lab.-U.S.A., analizor CO/Hc — model 4054, firma Kal. Equip. Company-U.S.A. etc.

O tehnică analitică curent utilizată la dozarea CO din emisiile de eșapament este cromatografia în fază gazoasă. În marea majoritate a variantelor aplicate, ca suporți se folosesc site moleculare de 5 Å, silicagel, cărbune activ, alumină, polimeri organici de tipul porapak [16,17].

Prin utilizarea coloanelor umplute cu site moleculare de 5 Å, se pot doza simultan cu CO și H_2, O_2, N_2, CH_4 (H_2O,CO_2 și hidrocarburile superioare metanului, se reține ireversibil [18,19]).

Separarea H_2O și CO_2 pe coloane cu site moleculare de 5Å devine însă posibilă în regim de temperatură programat [20]. Metoda nu este recomandată pentru determinări cantitative, din cauza nereproductibilității condițiilor experimentale [21]. Întrebuințarea coloanelor cu silicagel permite separarea H_2, CO, CO_2, dar nu și a O_2 de N_2 [17]. Folosirea coloanelor umplute cu porapak *Q* are avantajul că permite în plus analiza atît a H_2O cît și separarea O_2 de N_2 [22].

În ultimul timp, pentru determinarea concomitentă a principalilor componenți din gazele de eșapament (H_2, O_2, N_2, CO, CO_2, CH_4, H_2O) se folosesc seturi de coloane cu faze staționare diferite (ca, de exemplu, site moleculare de 5Å și porapak *Q*) [20].

Ca detector, în mod uzual se folosește catarometrul. Se utilizează de asemenea și detectori cu ionizare de flacără, în special pentru dozarea CO existent în concentrații foarte mici. În acest caz, este însă necesar ca în prealabil, CO să fie convertit la CH_4 prin hidrogenare catalitică [23,24].

Partea experimentală

Pentru dozarea oxidului de carbon (CO) din gazele de evacuare s-a adoptat metoda cromatografiei în fază gazoasă. În condițiile de lucru experimentate, se pot determina de asemenea și N_2, O_2, CO_2, CH_4, componenți prezenți în emisiile de eșapament.

Aparatura utilizată. Determinările s-au efectuat cu ajutorul unui cromatograf analitic Carlo Erba, model C, echipat cu detectori de tip termistori și ionizare de flacără. Drept gaz purtător s-a folosit hidrogenul. Probele de gaz s-au introdus în coloanele cromatografice cu ajutorul unor fiole calibrate de 6 ml (în cazul probelor cu conținut în CO de ordinul procentelor) și de 25 ml (pentru dozarea CO în domeniul p.p.m.).

Etaloane folosite. Oxidul de carbon, s-a obținut în laborator prin reacția acidului formic cu acidul sulfuric. Puritatea a fost determinată cromatografic (peste 99,9%); bioxidul de carbon s-a preparat prin reacția acidului clorhidric cu carbonat de calciu (puritate peste 99,99%); s-au folosit de asemenea și etaloane din import livrate de firma Air Products and Chemicals Inc.-U.S.A.

Condiții de lucru. Pentru analiza compușilor enumerați din gazele de eșapament, s-a utilizat un montaj conținînd 2 coloane cromatografice. Limitele de concentrații ale componenților analizați, precum și tipurile de coloane folosite sînt indicate în tabelul 2. Caracteristicile și condițiile de lucru pentru fiecare tip de coloană sînt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 2

LIMITELE DE CONCENTRAȚII ALE COMPONENȚILOR ANALIZAȚI ȘI TIPURILE DE COLOANE FOLOSITE

Componenți analizați	Domeniul de concentrație	Tipul de coloană utilizată
O_2^*)	0,1—21% (volume)	Coloană *A* (umplutură: site moleculare de 5 Å, 100—110 meshi, activată la 190°C)
N_2	71,0—95% (volume)	
CO	20 p.p.m.—16,5% (volume)	
CH_4	0,1—5% (volume)	
Aer	0,1—19% (volume)	Coloană *B* (umplutură porapak *Q*, 90—100 meshi)
CO_2		

* O_2 + Ar

Tabelul 3

CARACTERISTICILE COLOANELOR UTILIZATE ȘI CONDIȚIILE DE LUCRU

Coloana	Lungimea coloanei, m	Diametrul coloanei, cm	Temperatură coloană, °C	Debit eluent, H_2, ml/min
A	2,9	0,4	20	55
B	2,5	0,4	20	60

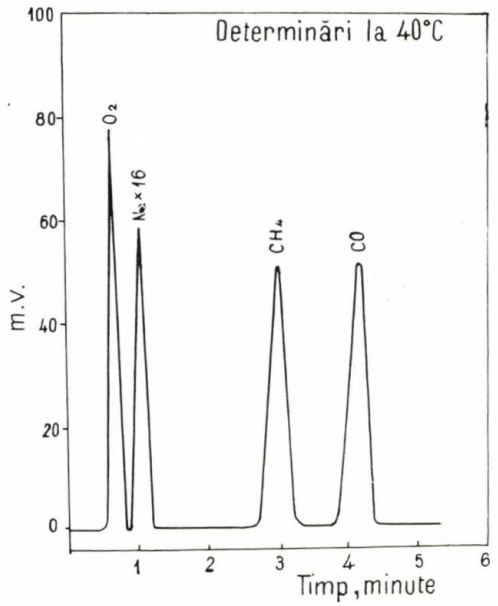


Fig. 2. Cromatograma în fază gazoasă a unui amestec sintetic conținînd O_2, N_2, CO, CH_4.

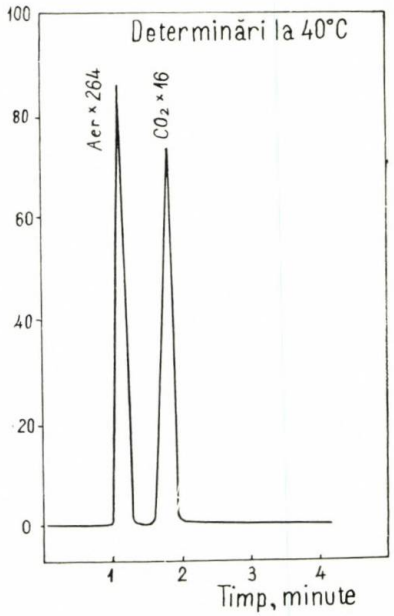


Fig. 3. Cromatograma în fază gazoasă a unui amestec sintetic conținînd aer + CO_2.

Prin utilizarea coloanei de tip A (cu site moleculare de 5Å) se poate realiza separarea O_2, N_2, CO și CH_4. Cromatograma obținută pentru amestecuri cu o astfel de compoziție este prezentată în figura 2. În scopul dozării și a CO_2, se folosește coloana de tip B (cu porapak *Q*), în care caz O_2, N_2 și CO nu se separă (fig. 3).

Trasarea curbei de calibrare. Pentru determinarea cantitativă a CO, precum și a O_2, N_2 și CH_4 din gazele de eșapament, s-au stabilit factorii de calibrare ai acestora față de azot, folosind ca eluent hidrogenul. Operația de calibrare pentru componenții menționați a fost efectuată cu ajutorul unor amestecuri etalon, de compoziție variabilă, domeniul de concentrații volumetrice ales fiind cel care corespunde concentrațiilor componenților din gazele de eșapament. În vederea stabilirii cît mai exacte a factorilor de răspuns, fiecare amestec a fost introdus de 5 ori. Analog s-a procedat și în cazul dozării CO_2.

Factorii de calibrare stabiliți astfel, s-au dovedit a fi independenți de compoziția amestecului, în limita erorilor experimentale (tabelul 4),

Tabelul 4

DATE PRIVIND STABILIREA FACTORILOR DE CALIBRARE PENTRU COMPONENȚII ANALIZAȚI

Componenți	Temperatură, °C	Timp de retenție, s	Timp relativ de retenție	F^{**}
O_2^*	20	122	0,62	1,01
N_2	20	195	1,00	1,00
CH_4	20	682	3,05	1,03
CO	20	790	4,05	0,998
Aer		64	1,20	1,00
CO_2	20	170	1,85	0,998

* O_2 + Ar; ** față de N_2 și respectiv aer

unde:

$$F = \frac{\text{mol. vol. } A \cdot \text{suprafața } S}{\text{mol. vol. } S \cdot \text{suprafața } A};$$

F — factor de corecție;
A — component de determinat;
S — standard (N_2).

Modul de lucru pentru determinarea CO din gazele de eșapament

Prelevarea probelor. Colectarea probelor pentru analiza CO s-a făcut în toate cazurile dintr-un punct situat în circuitul de evacuare al gazelor, după vasul amestecător (cu un volum de circa 10 ori mai mare față de volumul cilindrului motorului), prin intermediul dispozitivului prezentat în figura 4. Probele colectate prin presiune de curgere supraatmosferică, au fost prelevate (după condensarea vaporilor de apă și uscare pe $CaCl_2$anh.) atît în recipienți de cauciuc, cît și în fiole analitice de sticlă și saci de polietilenă. În toate aceste cazuri rezultatele au fost concordante, atunci cînd parametrii de funcționare ai motorului au rămas practic aceiași. Pentru determinările curente, probele s-au colectat în recipienți de cauciuc (mingii de cauciuc).

Modul de lucru. Concentrațiile de CO din gazele de eșapament s-au determinat lucrînd în condiții identice cu cele descrise la trasarea curbei de calibrare. Conținutul de oxid de carbon existent în probe se calculează prin raportarea suprafețelor incluse sub vîrfurile de eluție corespunzătoare CO, la suprafața corespunzătoare oxidului de carbon din amestecul etalon, introdus în aceleași condiții de lucru.

Pe baza determinărilor experimentale, s-a constatat că într-un interval de timp de circa 8 ore, concentrația de CO din probele colectate nu se modifică practic. În schimb, la dozarea bioxidului de carbon, în urma

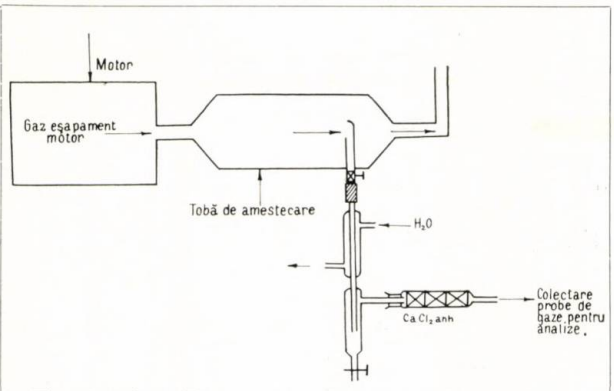


Fig. 4. Dispozitiv pentru prelevarea probelor de gaze din emisiile de eşapament.

stocării probelor de gaze pot interveni erori considerabile, ca urmare a adsorbţiei CO_2 pe suprafaţa interioară a recipientului colector şi în special datorită reacţiei CO_2 cu vaporii de apă prezenţi în gazele de evacuare.

Se recomandă din această cauză, ca analiza CO_2 din gazele de eşapament să se efectueze imediat după prelevarea probelor.

Concluzii

Metoda adoptată permite dozarea CO din gazele de eşapament ale motoarelor cu ardere internă şi simultan a O_2, N_2, CH_4 şi CO_2.

Reproductibilitatea rezultatelor obţinute, este de ± 3—5% (pentru concentraţii de CO între 20—4 000 p.p.m.), de $\pm$ 2% (pentru concentraţii de CO cuprinse între 1—10%) şi de circa 1% la concentraţii >10%. Timpul necesar pentru analiza componenţilor menţionaţi este de circa 10 min, în cazul cînd se lucrează la temperatura ambiantă şi de circa 4 min dacă determinările se fac la 40°C.

Bibliografie

1. Vântu, V., Anghelache, I., Cornea, L. şi Sîrbu, P. Cercetarea unor aditivi pentru carburanţi în vederea combaterii poluării atmosferei prin gazele de eşapament de la motoarele cu ardere internă — lucrare de contract cu CNST-etapa 1972.
2. Sturgis, M. B., S.A.E. Journal, **65,** 1957, p. 40.
3. * * * Bristish Standard Methods for the Sampling and Analysis of Fuel Gases, B. S., nr. 3156, 1959.
4. Jacobs, M. B., The Chemical Analysis of Air Pollutants, New-York, Interscience Publishers, 1966.
5. Hobbs, P. A., Analyt. Chem., **38,** nr. 5, 1966, p. 166 R.
6. Ihrig, H. şi Müller, H., Deutsche Kraftfahrtforschung und Strassenverkehrstechnik, nr. 188, 1967.
7. Crouse, H. W., Automotive Emission Control, Dusseldorf, Edit. Mc. Graw-Hill, 1971.
8. Trestianu, M. D., Studii şi Cercetări Chim., **22,** nr. 1, 1974, p. 91.
9. Altschuller, P. A. şi Cohen, R. I., Analyt. Chem. **33,** 1961, p. 1180.
10. Altschuller, P. A. şi Leng, J. L., Analyt. Chem. **35,** 1963, p. 1541.
11. Camin, L. D. şi Raymond, T. A., An Analytical Method for The Quantitative Determination of Some Individual Carbonyl components in Automotive Exhaust Gases, Proc. of the 8-th Conf. for Analyt. Chem. and Appl. Spectroscopy-Pittsburg, USA, 167.
12. Pinolini, F. şi Spiers, J., S.A.E. Journal, nr. 690491, 1967.
13. Jäger, J., Fres. Z. Analyt. Chem. **255,** nr. 4, 1971, p. 281.
14. Halot, D., Talanta **17,** nr. 8, 1970, p. 729.
15. Debelstein, W., Erdöl u. Kohle **24,** nr. 1, 1971, p. 37.
16. Jeffery, G. P. şi Kipping, J. P., Gas Analysis by Gas Chromatography, New-York, Pergamon Press, 1964.
17. Guiochon, G. şi Pommier, C., La Chromatography en Phase Gaseus en Chimie Inorganique, Paris, Ed. Gauthier-Villars, 1971.
18. Kuryakos, G. şi Boord, E. C., Analyt. Chem., **29,** 1957, p. 787.
19. Wilhite, W. F. şi Hollis, O. L., J. Gas Chromatog., **6,** 1968, p. 84.
20. Forsey, R. R., J. Gas Chromatog., **6,** 1968, p. 555.
21. Goedert, M. şi Guichon, G., J. Cromatog. Sci., **7,** 1969, p. 323.
22. Avon, M., Dumas, C., Badre, R. şi Dutheil, J., Chem. Analyt., **50,** 1968, p. 84.
23. Porter, K. şi Volman, H. D., Analyt. Chem. **34,** 1962, p. 748,
24. Dubois, L., Zdroyewski, Z. A. şi Moncman, L. J., J. Air. Pollut. Control Assoc., **16,** 1966, p. 135.

* * *

Bbiliografie la articolul G. E. Ba'ulescu şi T. Constantinescu. Unele aspecte privind identificarea prin cromatografie pe strat subţire şi determinarea cantitativă directă *în situ* a unor compuşi β-piridinici naturali detectaţi cu R. Dragendorff. de la p. 952

1. Constantinescu, T., Ind. Alimentară, Bucureşti, **7,** 1969, p. 379.
2. Constantinescu, T., Ind. Alimentară, Bucureşti, **6,** 1971, p. 330.
3. Constantinescu, T., Lucrările Inst. Cercet. Proiect. Alim., Bucureşti, **11,** 1973, p. 73.
4. Baiulescu, G. şi Constantinescu, T., Rev. Chim. **25,** nr. 12, 1974, p. 1026.
5. Enache, S. şi Constantinescu, T., Farmacia, Bucureşti, **18,** 1970, p. 149.
6. Baiulescu, G. şi Constantinescu, T., Rev. Chim. Bucureşti, **25,** nr. 2, 1974, p. 151.
7. McKennis, H. Jr., Turnnull, L. B. Bowmann, E. R. şi Wada, E., J. Amer. Chem. Soc., **81,** 1959, p. 3951.
8. Hayden, A. L., Samuel, O. R., Selzer, G. B. şi Carol, J., J. Amer. Offic. Agricult. Chem., **45,** 1962, p. 797.
9. Swain, L. M., Eisner, A., Woodward, C. F. şi Brice, B. A., J. Amer. Chem. Soc., **71,** 1949, p. 1341.
0. Frankenburg, W. G. şi Vaitekunas, A. A., J. Amer. Chem. Soc., **79,** 1957, p. 149.
11. Frankenburg, W. G., Gottscho, A. M., Woolender, M. E. şi Tso, T. C., J. Amer. Chem. Soc., **74,** 1952, p. 5409
12. Poirier, H. R., Kahler, J. E. şi Benincton, F., J.Org. Chem., **17,** 1952, p. 1437.
13. Constantinescu, T., Chim. Analitică, Bucureşti, **2,** 1972, p. 230.
14. Stahl, E., Thin-Layer Chromatography a laboratory handbook, Ed. Springer Berlin, 1969.
15. * * * The Merck Index, ediţia 8-a, editor P. G. Stecher, Merck & Co., Inc. Rahway, New-York, 1968, p. 691, 838, 896, 897.
16. Craig, J. C., Mary, J., Goldman, N. L. şi Wolf, L., J. Amer. Chem. Soc., **86,** 1964, p. 3866.
17. Feyér Kassey, O., J. Chromatog., **31,** 1967, p. 592.
18. Noirfalise, A. şi Mees, G., J. Chromatog., **31,** 1967, p. 594.
19. * * * The Alkaloids, Chemistry and physiology, **1,** editat de R.H.F. Manske and H. L. Holmes, Academic Press Inc., New-York, 1950, p. 230, 232, 288.
20. * * * Tobacco alkaloids and related compounds, **4,** Wenner-Gren Center, Inrernational Symposiumserier, editat de U. S. Von Euler, Pergamon Press, London, New York, 1964.
21. Stedman, L. R., Chem. Rev., **68,** 1968, p. 153, 154, 175, 189.
22. Snyder, L. P., J. Chromatog., **28,** 1967, p. 432.
23. Brain, K. R., J. Chromatog., **75,** 1973, p. 124.

cronică

Sesiunea de comunicări științifice a Centrului de cercetări pentru produse anorganice—Rm. Vîlcea

În după-amiaza zilei de 7 noiembrie a.c., a avut loc la Casa de cultură a sindicatelor din Rîmnicu-Vîlcea prima sesiune de comunicări științifice a Centrului de cercetări pentru produse anorganice-Rm. Vîlcea, unitate nou creată în cadrul Institutului central de cercetări chimice.

Această manifestare a fost organizată de Centrul de cercetări împreună cu Comisia inginerilor și tehnicienilor din județul Vîlcea, cu sprijinul organelor locale de partid din județ. La sesiune au fost prezenți: *Constantin Dinculescu*, secretar al comitetului județean P.C.R., ing. *Gavril Musca*, director general adjunct al Institutul central de cercetări chimice, *Gheorghe Rizescu*, președintele Consiliului sindical județean, ing. *Todor Nicolae* din partea Comisiei inginerilor și tehnicienilor județul Vîlcea, specialiști din M.I.C.h., ICECHIM, IPROCHIM, Centrul de chimie organică, precum și cercetători din cadrul laboratoarelor subordonate Centrului de cercetări pentru produse anorganice-Rm.Vîlcea, de la Tîrnăveni, Turda și Ocna Mureș.

Lucrările sesiunii au fost deschise de ing. *Ștefan Curcăneanu*, directorul Centrului de cercetare pentru produse anorganice-Rm.Vîlcea, care a menționat, importanța creării acestei unități de cercetare în cadrul Institutului central de cercetări chimice, ca urmare a organizării la nivel superior a activității de cercetare și a activității economice în ramura industriilor de produse sodice și clorosodice, policlorură de vinil și produse clorurate organice, care funcționează pe lîngă Centrala industrială de produse anorganice-Rm. Vîlcea și care reunește colectivele de cercetare ce studiază problemele legate de dezvoltarea fabricării produselor centralei. Vorbitorul a arătat totodată că cercetătorii Centrului sînt angajați în activitatea de realizare a planului care, conform prevederilor, urmează să asigure o parte însemnată din investițiile cincinalului următor cu tehnologii noi, competitive, să îmbunătățească performanțele tehnico-economice ale tehnologiilor existente, să creeze sortimente noi, să dezvolte activitatea de microproducție, menționînd de asemenea importanța și necesitatea schimbului de opinii între cercetătorii cu activități asemănătoare, în vederea rezolvării problemelor pe care le ridică domeniul lor de activitate.

În cadrul sesiunii au fost prezentate 8 referate:

Cercetări cu privire la „Dependența supratensiunii procesului de electrod de creșterea densității de curent la electroliza soluțiilor apoase de clorură de sodiu cu catod de mercur", în vederea măririi capacității de producție a electrolizorului, a constituit tema referatului prezentat de dr. ing. *T. I. Rodeanu.*

Dată fiind importanța pe care o prezintă azotilidele heterociclice atît din punct de vedere teoretic, cît și aplicativ, ele au constituit obiectul lucrării prezentate de chim. *F. Georgescu*, și anume: „Ilide cu azot. Sinteza și reactivitatea pirimidiniu-ilidelor".

Tema lucrării „Fabricarea oxidului de magneziu din dolomită prin procedeul azotat" prezentate de chim. *I. Suciu* a făcut obiectul unui brevet de invenție iar referatul „Studiul procesului chimic de caustificare cu dolomită în scopul obținerii concomitente a oxidului de magneziu și a hidroxidului de sodiu", a constituit una dintre preocupările ing. *M. Hints.*

Noi argumente care pledează pentru structura multireticulară a PVC plastifiat au constituit tema referatului ing. *P. Glück* „Contribuții la un model de structură multireticulară a PVC-suspensie". Referatul „Elemente de bază ale instalațiilor de uscare prin atomizare" al cercetătorilor *G. Iszlay*, *P. Sămărghițan* și *B. Török*, prezintă timpul de uscare ca un factor care determină transferul de căldură și de masă la suprafața particulelor și care are importanță pentru proiectarea instalațiilor de uscare prin atomizare.

Lucrarea „Unele probleme legate de caracterizarea produselor de condensare ale aldehidei izobutilice în mediu bazic", prezentată de dr. chim. *C. V. Uglea*, tratează posibilitatea folosirii metodelor cromatografiei pe gel pentru identificarea unor oligomeri ce se formează în mediu bazic.

Din cadrul Centralei de produse anorganice-Rm. Vîlcea, secția proiectare, ing. *L. Raduly*, în referatul „Unele aspecte de inginerie la procesele de cataliză eterogenă", a prezentat aspecte teoretice privind influența difuziunii asupra selectivității proceselor în cazul unor reacții catalitice consecutive.

Lucrările menționate au fost urmate de discuții între specialiști și au ilustrat preocupările cercetătorilor din acest important sector de activitate.

NELIA MIHĂILĂ

* * *

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Perspective privind resursele energetice

Creşterea consumului şi, în mod deosebit, creşterea preţurilor la combustibili în ultimii ani pe plan mondial a actualizat ideea că energia constituie un factor de bază în dezvoltarea societăţii umane în condiţiile de civilizaţie contemporană şi că venitul naţional brut pe locuitor, acest indice global care reflectă în mare măsură nivelul de trai al oamenilor, este strîns legat de consumul de energie pe locuitor. Un studiu privind situaţia celor doi indicatori la nivelul anului 1970 în 52 de ţări demonstrează acest fapt. În tabelul 1 se prezintă valorile celor doi indicatori, într-o serie de ţări.

Tabelul 1

Ţara	Ventitul naţional brut pe locuitor, $/an	Consumul de energie pe locuitor, t combustibil convenţional/an
Etiopia	75	0,035
Nigeria	100	0,05
Pakistan	150	0,10
Sudan	130	0,12
Kenia	150	0,15
Bolivia	200	0,20
Tunisia	250	0,30
Algeria	320	0,50
Irak	300	0,70
Brazilia	380	0,50
Peru	450	0,6
Liban	560	0,7
Portugalia	700	0,67
Mexic	750	1,3
Chile	820	1,3
Spania	950	1,5
Grecia	1100	1,6
Argentina	1100	1,7
Italia	1700	2,5
Japonia	1800	3,0
Anglia	2000	6,0
Olanda	2500	5,5
Franţa	3100	4,0
R. F. Germania	3800	6,0
Danemarca	3700	7,5
Norvegia	3750	6,0
Suedia	4300	6,5
Canada	4500	8,0
S.U.A.	4900	13

Reprezentate pe o diagramă dublu logaritmică, alegînd ca abscisă venitul naţional brut pe locuitor şi ca ordonată consumul anual de combustibil convenţional, punctele reprezentînd relaţia dintre venitul brut şi consumul de energie se găsesc uşor dispersate de-a lungul unei curbe care confirmă, cu abaterile determinate de specificul economiei fiecărei ţări, justeţea afirmaţiei că între consumul de energie şi venitul brut pe locuitor există o relaţie de proporţionalitate.

Un studiu urmărind indicele anual de creştere a venitului naţional brut şi a consumului de energie pe locuitor pe perioada 1961—1970 confirmă aceeaşi relaţie de proporţionalitate între cei doi indicatori. În tabelul 2 se indică pentru patru ţări vest-europene această evoluţie.

Oricum, dezvoltarea înseamnă un consum suplimentar de energie, pentru care omenirea este pusă în situaţia să găsească noi resurse. Estimarea rezervelor mondiale a acestora este

Tabelul 2

Ţara	Indicele mediu anual de creştere, %	
	energie	venit naţional
Franţa	4,7	4,6
R. F. Germania	3,9	3,6
Italia	9,2	4,5
Anglia	1,0	2,2

extrem de dificilă, datorită atît faptului că nu a fost explorată întreaga scoarţă, cît şi faptului că noţiunea de rezervă valorificabilă este variabilă în timp, în funcţie de nivelul tehnologiei de exploatare şi de costurile exploatării şi ale transportului. Cu prilejul celui de-al nouălea congres mondial al petrolului care a avut loc în luna mai a.c. la Tokio, s-a estimat că rezervele mondiale de ţiţei ating 2 000 miliarde barili. Se apreciază că volumul exploatării atinge un vîrf în perioada actuală, în deceniul următor atît consumul, cît şi extracţia de ţiţei urmînd să scadă.

Din rezervele totale menţionate, rezervele certe ating 740 miliarde barili. Din rezervele totale mondiale de ţiţei, Orientul Mijlociu deţine 48%, S.U.A. 5%, Uniunea Sovietică şi celelalte ţări socialiste 14% şi Africa 7%. Dintre rezervele prezumate, aproximativ 40% se găsesc în mediu subacvatic. Exprimată prin cantitatea de energie conţinută, rezervele de cărbuni pe plan mondial sînt de aproximativ zece ori mai mari decît cele de ţiţei, de circa douăzeci mai mari decît cele de gaze naturale şi de aproximativ şapte ori mai mari decît rezervele de şisturi bituminoase.

Abundenţa rezervelor de cărbune trebuie privită însă cu oarecare rezerve, întrucît zăcămintele de cărbuni nu sînt distribuite în mod uniform pe suprafaţa globului, iar pînă în prezent, datorită costurilor relativ mari de manipulare şi transport, circulaţia cărbunelui în comerţul mondial este foarte restrînsă. Din producţia mondială actuală de cărbune, numai 6% se exportă, numărul ţărilor exportatoare fiind redus.

În ceea ce priveşte energia disponibilă din minereurile de uraniu, trebuie subliniat faptul că aceasta depinde de tipul reactorului nuclear folosit. Dacă energia degajată din reactoarele termice se estimează că la nivelul rezervelor de uraniu cunoscute este echivalentă cu cea care ar putea proveni din şisturile bituminoase, în cazul folosirii unor reactoare regeneratoare, care deocamdată se află în stadiu de prototip, energia degajată se estimează că este de aproximativ trei ori şi jumătate mai mare decît cea din rezervele de cărbuni cunoscute.

Deşi fluctuaţia preţurilor pe plan mondial creează dificultăţi în legătură cu prognoza ponderii principalelor resurse energetice în consumul mondial de energie, experţii afirmă că pînă la sfîrşitul acestui secol ţiţeiul şi cărbunele vor ocupa un rol predominant. Gazele naturale vor continua să contribuie pînă la sfîrşitul acestui secol cu circa 20% din nevoile mondiale de energie, după care, ponderea acestora, ca şi ponderea ţiţeiului şi a cărbunelui vor scădea simţitor. Ponderea energiei nucleare va creşte continuu spre sfîrşitul acestui secol, urmînd să atingă în anul 2000 circa 25% din producţia mondială de energie.

În S.U.A., experţii estimează că structura resurselor energetice va fi similară cu cea medie mondială, cu menţiunea că scăderea ponderii gazelor naturale va fi mai accentuată decît în alte ţări cu creşterea mai accelerată a ponderii cărbunilor. Acest fenomen va depinde de modul în care economia Statelor Unite va realiza aşa-numitul „proiect al independenţei" prin care şi-a propus să nu mai importe ţiţei începînd din anul 1985.

În Anglia, la nivelul anului 1974, ponderea principală, între resursele energetice, a ocupat-o țițeiul (circa 45%) urmat de cărbuni (circa 30%) și de gaze naturale (15%). Într-o situație similară se află și celelalte țări vest-europene, în care pînă în prezent țițeiul ocupă primul loc ca resursă energetică, datorită rezervelor foarte mari de țiței din Orientul Mijlociu, care pînă în anul 1973, la prețuri relativ mici, au permis în multe cazuri înlocuirea cărbunilor cu combustibili lichizi derivați din țiței.

Acest fenomen, prin care țările vest-europene au renunțat la exploatarea propriilor zăcăminte de resurse energetice, este ilustrat prin tabelul 3, în care se indică comparativ în anii 1963 și 1972 ponderea resurselor energetice importate și, respectiv, gradul de dependență datorită energiei importate, %.

Tabelul 3

Țara	1963	1972
Danemarca	97	100
Luxemburg	100	100
Belgia	55	80
Italia	75	85
Irlanda	78	79
Franța	57	75
R. F. Germania	23	53
Anglia	25	46
Olanda	62	14

Din examinarea acestor date rezultă că, cu excepția Olandei care a trecut la o valorificare internă a zăcămintelor de hidrocarburi din Marea Nordului, toate țările vest-europene au devenit într-o măsură tot mai mare tributare importului de resurse energetice.

Țările Pieței Comune și-au stabilit, în cadrul unui program de dezvoltare și strategie în domeniul energiei, următoarele obiective pînă în anul 1985:

— să reducă la nivelul anului 1985 consumul de energie cu 10% față de cel prevăzut în 1972, să se consume în 1985;

— să crească ponderea energiei electrice la 35% din consumul total de energie, fără să se extindă utilizarea țițeiului în acest scop;

— să obțină 50% din necesarul de energie cu ajutorul centralelor termonucleare, ceea ce reprezintă construcții de centrale nucleare noi cu o capacitate de 220 000 MW, față de 11 000 MW existenți;

— să dezvolte exploatarea și valorificarea cărbunilor proprii;

— să dezvolte substanțial producția de gaze naturale pentru ca ponderea acestora să crească în necesarul total de resurse energetice de la 12% în 1973, la 25% în 1985;

— să limiteze la 40% ponderea țițeiului în consumul total de materii prime energetice, față de 60% în 1973 și să limiteze la 76% importul de țiței din consumul total de țiței, față de 98% în 1973.

Realizarea acestor obiective este în mare măsură condiționată de posibilitățile industriei de a construi și a echipa aproximativ 250 de centrale nucleare. Chiar și în această ipoteză, pentru alimentarea cu combustibil nuclear trebuie să se recurgă la importuri de minereuri de uraniu. Construirea celor 250 de centrale nucleare ridică, de asemenea, două mari probleme:

— opoziții puternice din partea specialiștilor datorită pericolului de poluare a mediului înconjurător;

— riscul ca energia produsă să nu fie competitivă dacă prețul țițeiului va scădea.

În ipoteza în care și aceste piedici vor fi înlăturate, în balanța energetică a țărilor membre ale Pieței Comune, în anul 1985, se va recurge la import în proporție de 42%, față de 63% în anul 1973.

În Anglia, previziunile făcute pentru următorii 25 de ani indică o extindere a utilizării țițeiului din Marea Nordului și o reducere a utilizării cărbunilor.

În ceea ce privește energia nucleară acesteia i se întrevede o mică extindere.

Rezervele certe de țiței în sectorul britanic al Mării Nordului, estimate inițial la 1,6 miliarde t, au fost suplimentate recent cu încă 2,2 miliarde t. Descoperirea acestor noi rezerve permite să se întrevadă o creștere a extracției de la circa 300 mil. t/an în 1980, la circa 800 mil. t/an în 1990, așa încît atît Anglia, cît și celelalte țări vest-europene importatoare vor dispune de cantitățile necesare de țiței.

Zăcămintele de gaze naturale din Marea Nordului, conform unor estimări recente, vor atinge în următorii 20 de ani 25% din consumul energetic al Angliei și 40% din necesarul de calorii.

În ceea ce privește folosirea unor noi resurse energetice, se preconizează a fi utilizate în principal pe obținerea energiei electrice. În tabelul 4 sînt indicate noile surse energetice, tipul de energie produsă și stadiul tehnologic.

În ceea ce privește energia solară, cercetările sînt într-o fază destul de înaintată. În S.U.A., pentru valorificarea ei s-a propus să se cheltuiască pentru cercetări și experimentări în perioada 1975—1979 circa 10 miliarde dolari. Pe o suprafață de deșert ce poate fi valorificată în acest scop, ca, de exemplu, în Arizona, energia solară iradiată este în medie de 700 W/m²/an, în timpul celor douăsprezece ore de lumină. Pentru realizarea unei centrale termice de 1000 MW sînt necesare oglinzi parabolice care ocupă o suprafață de 16 km²,

Tabelul 4

Resursa	Clasa	Forma de energie	Stadiul tehnologic		
			pilot	prototip	fază industrială
Căldura geotermică	N — R	E	+	+	+
Energia valurilor	N — R	E	1980—85	1995—2000	>2000
Energia eoliană	N — R	E	+	1980—85	>1990
Energia solară	N — R	E	1980—85	1985	1995
Fisiunea nucleară, regeneratoare	A — T	E	+	+	1995
Fuziune nucleară	A — T	E	+	1990	>2000
Magnetohidrodinamică	A — T	E	+	>1980	1990
Gazeificarea cărbunilor	A — T	G	+	+	1980
Gazeificarea gunoaielor	A — T	G	+	+	1980
Economia de hidrogen	A — T	G, E	>1985	1990	>2000
Economia de metanol	A — T	G, L, E	>1985	1990	>2000
Fotosinteza metanului	A — T	G	+	1985	2000

N — R = natural, regenerativ; A — T = tehnologie avansată; G = gaz; E = electricitate; L = lichid; S = solid

dimensiuni care pentru moment fac inaplicabile soluțiile propuse. Cu toate acestea, energia solară poate fi utilizată pentru obținerea apei calde în scopuri menajere. În S.U.A. există numeroase exemple de case încălzite cu energie solară. În mod obișnuit, un panou solar este montat pe acoperiș și încălzește un amestec de apă și antigel la temperaturi între 70 și 93°C. Acest circuit de apă încălzește un alt circuit cu care se încălzește locuința. Într-unul din cazuri s-a realizat o rezervă de căldură înmagazinată în circuitul primar pentru cinci zile.

În prezent sînt în lume peste 400 de apartamente încălzite experimental pe această cale. Sînt necesare în continuare cercetări intense pentru îmbunătățirea randamentelor panourilor solare, întrucît cele actuale preiau numai 50% din radiația primită.

Energia geotermică constituie de asemenea o sursă principală de energie, care, acolo unde natura oferă condiții de exploatare, a și început să fie utilizată. În anul 1972, capacitatea totală instalată pentru valorificarea acestei surse de energie a atins 1000 MW, din care 390 MW în Italia. În următoarele două decenii se apreciază că puterea instalată a termocentralelor bazate pe energie geotermică va crește pe plan mondial de 2—3 ori. Trebuie precizat că și în aceste condiții ponderea energiei geotermice este extrem de mică, iar extinderea utilizării ei este frînată în mare măsură de procesele de coroziune intensă pe care le produc apele termale bogate în săruri. În Uniunea Sovietică energia geotermică încălzește un circuit de focare, folosind ca sursă primară o apă cu temperatura de 81°C.

Energia eoliană, folosită de secole, are utilizări geografice limitate și performanțele sînt încă mici. La un vînt cu o viteză de 10 m/s, energia maximă ce se poate obține este de circa 280 W/m². În Anglia, în regiunile cu vînt continuu, s-a ajuns la concluzia că folosirea energiei eoliene nu este economică dacă viteza vîntului scade sub 9 m/s. De altfel, o analiză mai atentă a investiției specifice duce la concluzia că investiția specifică în cazul energiei eoliene este de 170 lire sterline/kW, aproape comparabilă cu cea a centralelor nucleare care depășesc cu puțin 200 lire sterline/kW.

În ceea ce privește energia mareelor, deși se încearcă a fi utilizată de peste un secol, nu s-au găsit încă soluții competitive. Stații-pilot sînt în curs de testare atît în Uniunea Sovietică, cît și în Anglia.

La trecerea soluțiilor din stațiile-pilot în instalațiile industriale, efortul de investiții duce la un cost al energiei necompetitiv. În Anglia s-a propus o astfel de instalație care să producă circa 12% din necesarul de energie al anului 1972, dar efortul de investiții de 2 miliarde lire a împiedicat adoptarea acestei soluții.

În ceea ce privește energia valurilor, aceasta nu este deloc lipsită de importanță. Un studiu făcut asupra insulelor britanice arată că viteza de propagare a valurilor Oceanului Atlantic asupra coastei britanice este în medie de 15 m/s, situație în care puterea degajată poate atinge 80 kW/an pentru fiecare metru de front de val. Aceste valori duc la concluzia că de-a lungul coastei britanice se degajă o putere de 120 000 MW, ceea ce reprezintă dublul capacităților instalate în centralele electrice. Utilizarea acestei energii impune, însă, o tehnologie adecvată. Toate variantele impuse implică însă investiții uriașe (pînă la 800 lire/kW) care apar a fi de patru ori mai mari decît la centralele nucleare.

În mai multe țări s-a apreciat că așa-numita „economie de hidrogen" ar putea contribui substanțial la nevoile energetice ale omenirii în primele decenii ale secolului 21.

„Economia de hidrogen" pornește de la ideea folosirii hidrogenului pentru încălzire și pentru producerea electricității, ținînd seamă de faptul că prin combustie formînd apă nu poluează mediul înconjurător. Hidrogenul urmează să fie fabricat fie prin electroliză, fie prin valorificarea căldurii obținute în reactorul nuclear. Hidrogenul obținut poate fi depozitat sau transportat sub presiune, ca și gazele naturale. Desigur, transportul hidrogenului implică folosirea unor materiale speciale. Reconversia hidrogenului în energie electrică este preconizată a se realiza cu ajutorul unor pile de combustie. Din estimările făcute rezultă că transportul energiei sub formă de hidrogen este mai ieftin decît sub formă de energie electrică de înaltă tensiune.

Randamentul în obținerea energiei electrice este în general între 33 și 40%, iar cel al electrolizei între 55 și 65%, ceea ce înseamnă că randamentul global în obținerea hidrogenului prin electroliză este de 20—25% în raport cu cantitatea primară de combustibil. Transportul hidrogenului are un randament de circa 98%, iar cel al pilelor cu hidrogen de circa 50%, ceea ce duce la un randament global de 10—13% în energie electrică obținută în final față de combustibilul inițial folosit.

Datele prezentate în mod succint sînt foarte interesante întrucît redau aspecte multiple ale unei probleme majore ce preocupă lumea contemporană.

Cu toate acestea, se poate pune în mod firesc întrebarea de ce astfel de informații apar într-o revistă cu profil de industrie chimică. Și acum iată răspunsul:

Oamenii de știință apreciază că dacă pentru producerea hidrogenului din apă se înlocuiește electroliza cu un șir de reacții chimice ciclice care să valorifice căldura din procesele nucleare, randamentul în obținerea hidrogenului față de sursa de căldură din centralele termonucleare crește de la 20—25% așa cum s-a arătat anterior, la circa 40%, iar randamentul global în obținerea energiei electrice crește de la 10—13% la peste 20%, reducînd, pentru un același consum necesarul de combustibil primar la jumătate.

Pe această linie, chimiei ca știință și industriei chimice ca pîrghie de aplicare a acesteia în economia mondială le revine obligația de a găsi procese ciclice care să poată fi industrializate în condiții de mare eficiență, la sfîrșitul acestui veac, chimia punînd la dispoziția omenirii, în afară de medicamente, îngrășăminte, îmbrăcăminte, bunuri de consum, antidăunători, materiale de construcție etc., și mijloace noi de obținere a energiei în condiții tot mai avantajoase.

Gas. eng manag. nr. 6/1975.

tehnico-științifice

Noi tehnologii în fabricarea îngrășămintelor complexe cu uree

În ultimii ani producția de uree pe plan mondial a înregistrat un indice de creștere mai ridicat decît celelalte îngrășăminte cu azot, datorită atît faptului că are un conținut în azot mai ridicat (46%) decît alte îngrășăminte cu azot (34,5% la azotatul de amoniu), cît și faptului că fabricația ei necesită mai puține etape decît cea a azotatului de amoniu, pornind așa cum este și firesc, de la amoniac. Toate aceste avantaje sînt însă umbrite de următoarele două dezavantaje:

— prin depozitare îndelungată în condiții de temperatură și umiditate ridicate, ureea prezintă tendința de a hidroliza cu pierdere de azot;

— granulele de uree fiind mai mici decît cele de îngrășăminte fosfatice sau potasice, dacă sînt amestecate, în timpul transportului și al depozitării tind să se separe. Amestecurile de uree și superfosfat nu pot fi depozitate, întrucît între fosfatul monocalcic și uree are loc o reacție cu formarea unui complex și degajarea apei, în care aductul rezultat se dizolvă astfel încît îngrășămîntul se aglomerează și devine imposibil de aplicat. Din aceste motive, în ultimii ani s-au inițiat cercetări intense pentru a se găsi tehnologii corespunzătoare de înglobare a ureei în îngrășămintele complexe. În cele ce urmează se vor descrie rezultatele obținute pe această linie de către companiile TVA și Norsk — Hydro.

TVA a produs un amestec de uree — fosfat de amoniu (28—28—0) care s-a dovedit a se comporta bine în timpul depozitării. La fabricarea acestui îngrășămînt

s-a utilizat acid fosforic obținut pe cale umedă. Procedeul a fost pus la punct într-o instalație-pilot cu o capacitate de producție de polifosfat de amoniu granulat de 12 t/h sau de 15 t/h fosfat de amoniu — uree. Granulatorul folosit este un aparat cu tambur rotativ orizontal.

Tehnologia de fabricație utilizată a fost următoarea: acidul fosforic comercial, cu un conținut de 54% P_2O_5, este introdus la temperatura de 65°C într-un scruber confecționat din poliesteri armați cu fibre de sticlă, în care acidul absoarbe un curent de amoniac-gaz ce este introdus pe la baza acestuia. O parte din acidul fosforic parțial neutralizat este reciclată, introducîndu-se pe la partea superioară a scruberului, pentru a absorbi și neutraliza eventualele cantități de amoniac care nu au putut fi reținute de acidul fosforic proaspăt.

Debitul de acid fosforic proaspăt și cel de acid parțial neutralizat și reciclat sînt astfel reglate încît *p*H-ul acidului fosforic parțial neutralizat, cînd acesta este diluat cu apă în proporție de 1:9, să fie de circa 1,5, ceea ce corespunde la un raport molar NH_3: H_3PO_4 de 0,5: 1.

În cazul folosirii unor rapoarte molare mai mari, se reduce solubilitatea fosfatului de amoniu, situație în care există riscul ca reactorul să se blocheze cu cristale.

Acidul fosforic parțial neutralizat în scruber este evacuat pe la baza acestuia și este introdus într-un reactor cilindric vertical cu diametrul de 150 mm și înălțimea de 3 m, în care acesta reacționează cu amoniac încălzit la temperatura de 150°C. Temperatura de intrare a celor doi reactanți determină conținutul în polifosfați al fosfatului de amoniu rezultat. În condițiile descrise, conținutul în polifosfați reprezintă circa 25% din conținutul total în P_2O_5. Un conținut mai ridicat în polifosfați nu este recomandabil, întrucît creează dificultăți la solidificarea produsului granulat.

Fosfatul de amoniu rezultat din reactor este introdus într-un evaporator rotativ, în care vaporii de apă și amoniacul nereacționat sînt separați de fosfatul de amoniu topit. Acesta din urmă este introdus în granulator, iar vaporii de apă și amoniacul, într-un scruber, pentru recuperare.

În granulator sînt introduse ureea topită cu o concentrație de 99%, obținută prin concentrarea unei soluții de 75%, și fosfatul de amoniu. Ureea este pulverizată spre interiorul granulatorului, în timp ce fosfatul de amoniu este introdus în zona periferică a granulatorului, pentru a se evita descompunerea ureei în bioxid de carbon și amoniac, prin reacția directă cu fosfatul monoamoniacal. Din granulator, granulele sînt introduse într-un răcitor cu tambur rotativ și apoi într-un separator, din care granulele fine sînt reciclate, iar cele prea mari sînt măcinate rezultînd în final un produs cu o granulație corespunzătoare.

Consumurile specifice de materii prime (kg/t îngrășămînt) sînt redate în tabelul 1.

Tabelul 1

Materii prime	Tipul îngrășămîntului		
	11—57—0	28—28—0	36—18—0
Uree (46,6% N)	—	485	682
Amoniac	137,5	81	51,5
Acid fosforic (54% P_2O_5)	1060	518,5	333,5

După punerea la punct a acestui procedeu, TVA a realizat și îngrășăminte NPK cuprinzînd uree. Pentru obținerea acestora, fosfatul de amoniu topit, realizat conform procedeului descris anterior, este pulverizat într-un granulator peste uree și săruri de potasiu solide. În aceste condiții s-au obținut îngrășăminte complexe de tipul 12—24—24 și 15—30—15. Toate îngrășămintele obținute au o comportare bună în timpul depozitării. În cazul în care se folosește clorură de potasiu, în formule, la condiționare și ambalare îngrășămintele trebuie ferite de umiditatea atmosferică.

Compania Norsk — Hydro folosește pentru granularea îngrășămintelor cu uree înglobată un granulator cu taler, afirmînd că investițiile sînt mai reduse cu 30—50% față de o instalație de granulare convențională. Procedeul a fost experimentat într-o instalație-pilot al cărui utilaj-cheie este turnul de granulare înalt de 28 m. La partea superioară, printr-un dispozitiv centrifugal se introduc uree topită, primită direct de la instalația de uree, precum și fosfat monoamoniacal solid. Într-o altă variantă se introduce fosfatul monoamoniacal în stare topită, în amestec cu uree și clorură de potasiu solidă.

Instalația-pilot a fost concepută inițial pentru granularea fosfatului monoamoniacal. Fabricarea fosfatului monoamoniacal decurge într-un reactor tubular, din care amoniacul nereacționat degajat este absorbit într-un scruber cu acid fosforic proaspăt, înainte ca acesta să fie introdus în reactor.

Din reactor, fosfatul monoamoniacal este introdus în stare topită în dispozitivul centrifugal de pulverizare al turnului de granulare. La utilizarea acestui procedeu, cel mai important parametru ce trebuie urmărit este temperatura. Pentru obținerea fosfatului monoamoniacal anhidru, topit, în reactor temperatura trebuie menținută cît mai ridicată posibilă. Pe de altă parte, însă, odată cu creșterea temperaturii crește și proporția de polifosfați în îngrășămînt, situație în care temperatura de solidificare a acestuia scade. De asemenea, o creștere a temperaturii în reactor duce la necesitatea preluării unei cantități mai mari de căldură în granulator, așa încît trebuie stabilită o temperatură optimă de lucru, care variază în funcție de tipul de acid fosforic utilizat.

Compania Norsk — Hydro a încercat atît acidul fosforic obținut prin atac nitric, cît și acid obținut prin procedeul convențional pe cale umedă sau pe cale termică, stabilind temperaturi optime de lucru pentru fiecare caz în parte. În cazul folosirii acidului fosforic obținut pe cale umedă, se obține un fosfat monoamoniacal cu 11—12% N, 57—58% P_2O_5 și cu sub 2% apă, prezentînd un P_2O_5 solubil în apă în proporție de 95% și solubil în citrat în proporție de 100%.

Pentru obținerea unui îngrășămînt de tip fosfat de amoniu — uree și pentru evitarea reacției dintre cele două produse, care duce la descompunerea ureei, Compania Norsk — Hydro a luat, în cazul variantei cu fosfat de amoniu topit, următoarele măsuri:

— temperatura în vasul de amestecare a granulelor de uree cu fosfatul de amoniu să fie menținută cît mai aproape de temperatura de solidificare a acestuia (în jur de 100°C);

— durata de staționare a ureei cu fosfatul de amoniu în vasul de amestecare să fie minimă, pentru a se evita creșterea procentului de polifosfați, a căror concentrație s-a dovedit că se mărește cu durata de depozitare a fosfatului de amoniu în stare topită.

În aceste condiții, interreacția dintre uree și fosfat monoamoniacal este redusă, pierderile de azot nedepășind 0,005%. Ureea — și în cazul în care se urmărește și obținerea unui îngrășămînt cu potasiu, clorura de potasiu — se preîncălzește înainte de a fi introdusă în vasul de amestecare.

În cazul în care se folosește cealaltă variantă tehnologică, și anume introducerea fosfatului de amoniu și a clorurii de potasiu în stare solidă, preîncălzite, în uree topită, conținutul în polifosfat al îngrășămîntului rezultat este mai redus. Granulele obținute prin ambele variante tehnologice sînt de trei ori mai rezistente la șoc decît granulele de uree. Densitatea în grămadă a produselor rezultate este următoarea:

Produsul	Densitatea în grămadă
29—29—0	850 kg/m³
36—18—0	800 kg/m³
19—19—19	950 kg/m³

Mărimea granulelor atinge 2,5 mm. Pentru obținerea unor granule mai mari sînt necesare turnuri de granulare mai înalte.

În ceea ce privește comportarea la depozitare, aceasta depinde în ultimă analiză de conținutul în polifosfați de amoniu. Îngrășămintele de tip 29—29—0 și 36—18—0 obținute din fosfat de amoniu topit și uree solidă se comportă satisfăcător la depozitare, deși au un conținut relativ ridicat de polifosfați.

Consumurile specifice de utilități pentru un îngrășământ de tip 29—29—0 pe bază de uree și fosfat de amoniu sînt următoarele:

	apă	abur	energie electrică
Varianta cu uree solidă	4 m^3/t	112 kg/t	19 kWh/t
Varianta cu fosfat de amoniu solid	0,2 m^3/t	20 kg/t	15 kWh/t

Phosphorus and Potasium nr. 76/1975.

Recuperarea fosforului din efluenți rezolvată prin tratare chimică

Cu ocazia colocviului ținut în Florida în acest an de către Asociația producătorilor de săpun și detergenți din S.U.A., s-au dat publicității date în legătură cu rezultatele obținute în cele peste 300 de unități care aplică tratament chimic apelor reziduale ce conțin fosfor. S-a constatat că fosforul, indiferent de sursa de poluare, poate fi recuperat efectiv. Problemele de eutroficare a căilor navigabile sau a lacurilor pot fi evitate sau înlăturate mult mai ușor prin tratare decît printr-un control drastic al surselor care ajută la dezvoltarea algelor. Reducerea cantității de substanțe solide și necesarul biologic de oxigen sînt avantaje în plus, care fac ca procedeul chimic să fie compatibil cu procedeul biologic.
Cheltuielile variază cu cantitatea și natura efluenților, precum și cu necesarul de coagulant, dar nu depășesc 1 dolar/locuitor (avînd în vedere un consum de apă de 100 gal./om zi).
În 1972, numai 10 unități aplicau tratamentul chimic al efluenților, numărul acestora ajungînd la sfîrșitul anului 1974 la 300. Dintre produsele chimice utilizate se menționează sulfatul de aluminiu, clorura ferică, clorura de aluminiu, aluminatul de sodiu, sulfatul feric, varul, soluția reziduală de la decapare etc.
S-a demonstrat că, în general, este necesară o doză mai mică de substanțe chimice în cazul fabricilor tip cu suspensie activată și mai mare în cazul în care procedeul se aplică apelor reziduale de la instalațiile de tratarea primară, lucru ce comportă mai multe explicații, și anume:
— *p*H-ul este mai mic în cazul procedeelor biologice, datorită degajării de CO_2, fapt ce favorizează coagularea fosforului;
— polifosfații sînt convertiți, în procedeele biologice, în formă de ortofosfați, mult mai ușor de precipitat;
— apele reziduale sînt mult mai uniforme decît cele de la tratarea primară;
— gradul și timpul de amestecare este mai ușor de controlat;
— bioflocoanele ajută formarea flocoanelor chimice în mod asemănător cu polielectroliții organici;
— reciclarea unei cantități de suspensie ce conține o sare de aluminiu reduce considerabil cantitatea de substanță chimică proaspătă.
Apa obișnuită, precum și apele reziduale au în absența fosforului un necesar de coagulant egal. În cazul prezenței compușilor cu fosfor, necesarul de coagulant este mai mare decît cel corespunzător fosforului.
Teoretic, raportul molar aluminiu/fosfor este de 1:1 și de 0,87:1,00%gr., ceea ce corespunde la 9,6 mg sulfat de aluminiu pentru a precipita un miligram fosfor. Experiența celor 300 unități existente în S.U.A. a demonstrat că se îmbunătățește simțitor calitatea efluenților, dacă se are în vedere conținutul redus de substanțe solide și necesarul biologic de oxigen mic.
Filtrînd efluenții și apoi tratîndu-i cu sulfat de aluminiu, cum este în cazul instalației de la Punta-Gorda — Florida, se obțin: 0,15 mg/l fosfor, 3 mg/l suspensii solide și 1 mg/l necesar biologic de oxigen.
Costurile estimate pentru tratarea chimică, în cazul diferitelor instalații, nu depășește 3% din costurile capitale totale. În general, instalațiile lucrează cu un dozaj de substanță chimică de 60—120 mg/l, ceea ce, la nivelul actualelor prețuri, înseamnă 17,5—35 dolari/mil. gal.

ECN, 11 aprilie 1975.

Procedeul Lonza de fabricare a malononitrilului

După intrarea în funcțiune, în 1974, a noii instalații de malononitril de la Visp — Elveția, aparținînd firmei Lonza, au fost publicate noi date în legătură cu fabricarea în fază continuă, într-o singură treaptă, a acestui produs, utilizat nu numai la obținerea vitaminei B_1, dar și la sinteza altor produse organice fine.
Procedeul, patentat de societatea Lonza, folosește ca materii prime produse ușor accesibile, cum ar fi clorura de cian și acetonitrilul. Reacția are loc într-un reactor tubular cu un randament de 60%, puritatea produsului depășind 99%.
Spre deosebire de acesta, metoda obișnuită de fabricare a malononitrilului se realizează discontinuu și pornește de la acidul cloracetic, care reacționează cu acidul cianhidric și alcoolul etilic, pentru a se obține cianacetatul. Acesta este apoi tratat cu amoniac, cînd se formează cianacetamida și se pune în libertate alcoolul etilic. În continuare, cianacetamida se deshidratează cu pentaclorura de fosfor, obținîndu-se astfel malononitrilul.
Fazele procesului au loc în utilaje convenționale, cu deosebirea deshidratării, care trebuie să se efectueze în aparate din Hastelloy.
Ca dezavantaje ale procedeului se pot menționa:
— faze multe realizate discontinuu;
— consum mare de utilități și produse auxiliare;
— cantitate mare de efluenți;
— randament scăzut.

În cazul procedeului Lonza, cele două materii prime, clorura de cian și acetonitrilul, sînt preîncălzite și introduse continuu într-un reactor construit din cuarț sau din alt material rezistent și încălzite electric sau cu gaze la 780°C. Ținînd seama că ambele materii prime sînt corosive și că temperatura de lucru este ridicată, proiectarea reactorului constituie problema-cheie a procesului.
Pentru a se preveni scurgerea de reactanți toxici, camera în care este amplasat reactorul este pusă sub o ușoară depresiune.
După părăsirea reactorului, produsele de reacție formate din: malononitril, acetonitril în exces, acid clorhidric și cantități mici de dinitrili ai acizilor maleic, fumaric și succinic, sînt răcite imediat la temperatura camerei, cînd se separă în același timp și o mare parte din acidul clorhidric gazos. Pentru a se preveni descompunerea malononitrilului, excesul de acetonitril și celelalte produse de reacție sînt separate prin distilare în vid și concentrare în evaporator cu film subțire.
Acetonitrilul astfel recuperat se recirculă în proces.
Purificarea produsului finit de dinitrilii maleic și fumaric, prin distilare fracționată, este greu de realizat din cauza punctelor lor de fierbere foarte apropiate. Din această cauză, dinitrilii respectivi sînt convertiți, printr-o reacție Diels — Alder, într-un reactor obișnuit cu agitare, în produse ușor de separat.
Purificarea finală constă dintr-o dublă distilare în vacuum pentru separarea fracționată a reziduurilor ușoare și grele, care apoi se distrug prin ardere într-un arzător convențional.
Clorura de cian, materie primă, se obține în cadrul Combinatului de la Visp prin barbotarea clorului într-o soluție apoasă de acid cianhidric, în timp ce acetonitrilul rezultă ca deșeu în procedeul Sohio de fabricare a acrilonitrilului.
Principala utilizare a malononitrilului este la fabricarea vitaminei B_1. În ultimul timp acesta este folosit la obținerea și a altor produse, cum ar fi: substanțe anticanceroase de tip pterdine, vinilidencianida, materie primă pentru fibrele acrilice Darlan, polimetina, precum și a unui nou diuretic, Triamterena (2,4,7-triamino-6-fenilpterdina).

ECN, 14 martie 1975.

Japonia a pus la punct un procedeu termochimic de fabricare a hidrogenului

Conform unor rapoarte publicate, în Japonia, în cadrul unui Institut guvernamental de cercetări, s-a pus la punct, o metodă foarte eficientă de producere a hidrogenului din apă, utilizînd oxidul de calciu și iodul. Cercetarea face parte din proiectul Guvernamental Sunshine de conservare a energiei.
Institutul agenției de știință industrială și tehnologie, care a cercetat și elaborat noua metodă, afirmă că este primul procedeu dezvoltat cu succes și care permite obținerea termochimică a hidrogenului.

Oxidul de calciu și iodul reacționează împreună la 100°C, produsul rezultat fiind apoi cracat la 550—800°C în iodură de calciu și oxigen. Prin tratarea iodurii de calciu cu apă la 500°C se obține var și acid iodhidric care prin descompunere ulterioară la 300—700°C dă hidrogen și iod. Acesta din urmă se separă prin răcire. Atît varul cît și iodul se recirculă și ciclul începe din nou.

E C N, 24 ianuarie 1975.

Procedeul Toyo Soda de îmbunătățire a calității acidului fosforic

În mod obișnuit, acidul fosforic de puritate mare, necesar fabricării detergenților, precum și a adaosurilor pentru hrana animalelor, se obține din fosfor elementar, produs după procedeul electrotermic, cunoscut sub denumirea de procedeul uscat de fabricare a acidului fosforic, opus procedeului zis umed, de solubilizare a fosfaților cu un acid mineral. Acesta, însă, prezintă o serie de inconveniente, printre care consumul deosebit de mare de energie electrică este esențial, dacă se are în vedere creșterea în ultimul timp a costului energiei.

Societatea niponă Toyo Soda a pus la punct un procedeu de îmbunătățire a calității acidului fosforic obținut pe cale umedă, pe care l-a aplicat la scară semiindustrială din 1962, în cadrul complexului său de la Shin — Nanya City. Inițial, pentru descompunerea rocii fosfatice, s-a utilizat acidul clorhidric, aplicîndu-se tehnologia IMI. Astfel, în 1962, s-a construit prima instalație de acest gen din țară, cu o capacitate de 7 t P_2O_5/zi, care apoi a crescut în 1965 la 12 t P_2O_5/zi aplicîndu-se o tehnologie proprie, acidul fosforic obținut fiind adecvat pentru fabricarea aditivilor alimentari.

O dată stabilită posibilitatea recirculării acidului clorhidric în procesul de fabricare a clorurii de vinil, s-a trecut în 1969 la modificarea procedeului, de data aceasta utilizînd la descompunere acidul sulfuric. Pe această bază nouă s-a mai construit, în cadrul complexului amintit, o instalație de purificare cu o capacitate de 35 t P_2O_5/zi.

Nu au fost publicate date tehnice și economice în legătură cu acest procedeu. Se știe numai că el comportă următoarele faze: prepurificarea acidului fosforic brut, urmată de extracția cu solvenți, apoi spălarea cu apă a extractului organic, recuperarea solventului, concentrarea acidului fosforic și apoi purificarea lui finală.

Se menționează, ca o caracteristică importantă a procesului, faptul că la faza de extracție nu rezultă un rafinat care să ridice probleme de utilizare. După recuperarea solventului din faza apoasă, rezultă un acid fosforic de calitate termică.

Se afirmă că procedeul este mult mai economic în comparație cu cel electrotermic, datorită unui consum mult mai redus de energie și unor investiții mai mici.

ECN, 28 februarie 1975.

Prima instalație de acid azotic după procedeul „Sabar"

În Spania, la Tarragona, a intrat în funcțiune prima instalație industrială de acid azotic, cu o capacitate de 120 t/zi, care funcționează pe baza procedeului Sabar — acid concentrat prin rectificare azeotropă (Strong acid by azeotropic rectification). Aceasta aparține societății Union Explosives Rio Tinto și a fost construită cu ajutorul tehnic al firmei americane Davy Powergas. Acest procedeu permite obținerea acidului azotic concentrat, fără răcire sau utilizare de agenți de deshidratare, prin rectificarea acidului cu un conținut mai mare decît cel corespunzător azeotropului. Acesta din urmă rezultă, la rîndul lui, prin absorbția suplimentară de oxizi de azot în acidul azotic de concentrație corespunzătoare azeotropului.

Operația de rectificare scindează acidul azotic mai concentrat decît azeotropul, în acid azotic anhidru (produs de vîrf) și acid azotic corespunzător azeotropului (produs de blaz). Acesta din urmă este reciclat la absorbție și convertit în acid mai concentrat, care apoi este trecut la rectificare.

Nitrogen, martie — aprilie 1975.

Spălarea oxidantă a gazelor reziduale de NO_x

Idealul la tratarea efluenților rezultați în instalațiile productive este conversia acestora într-un produs adițional care se poate recicla în proces, sau regenerarea lor, de asemenea, în produse recirculabile. În cazul noilor instalații de acid azotic, această problemă este foarte bine rezolvată printr-o proiectare adecvată, dar rămîne totuși un mare număr de fabrici care necesită echipament suplimentar pentru controlul poluării și care să permită atingerea limitelor impuse de noile standarde în vigoare.

Majoritatea tehnicilor aplicate au un dezavantaj principal, și anume: nu conduc la obținerea de acid azotic sau oxizi de azot concentrați, care pot fi recirculați. Procedeele de reducere catalitică a acestor gaze reziduale transformă oxizii de azot într-o formă gazoasă mult mai ușor de evacuat în atmosferă.

Sistemul de spălare a gazelor reziduale, pus la punct de firma vest-germană Uhde din Dortmund, se bazează pe o oxidare umedă a acestora, utilizînd o soluție formată din compuși ai metalelor de tranziție.

Schematic, procedeul constă în spălarea curentului de gaze ce conține 800—3 000 p.p.m. oxid de azot, exprimați ca NO, într-un turn de absorbție prin care circulă în contracurent o soluție apoasă de acid azotic 10—30%, ce conține și 2—3% (ca V_2O_5) un compus al vanadiului. Oxizii de azot sînt oxidați la contactul cu soluția de acid, în timp ce sarea de vanadiu pentavalent este redusă parțial la vanadiu tetravalent. Curentul de gaz purificat, ce conține peste 90% oxizi de azot, părăsește turnul pe la vîrf, iar soluția este pompată de la baza acestuia în regenerator, unde este încălzită la circa 100°C și stripată cu un curent redus de aer. În aceste condiții, vanadiul este reoxidat la forma pentavalentă, iar oxizii de azot ce se degajă se recirculă în instalația de acid azotic la faza de absorbție. În acest fel, conținutul în NO_x al gazelor reziduale nu depășește 200—300 p.p.m.

Nitrogen, nr. 94, 1975.

Proteine din reziduuri petroliere

Cercetătorii din Israel au adus noi contribuții la obținerea proteinelor monocelulare, prin descoperirea unor bacterii capabile să transforme reziduurile petroliere în proteine.

După o serie de încercări făcute cu reziduurile rămase după descărcarea tancurilor petroliere, cercetătorii au stabilit că bacteriile pot transforma în 2—3 zile circa 1 000 t reziduuri în 700 t proteine utilizabile.

ECN, 21 mai 1975.

•cooperare-dezvoltare

Guvernul brazilian examinează ultimele detalii ale planului de dezvoltare a energiei atomice în următorii 15 ani. Acesta necesită investiții masive pentru procurarea instalațiilor și pentru sectorul de cercetare. Planul nu a fost publicat oficial, detaliile însă în mare ar fi:

— Construirea a opt sau nouă reactoare de 1 200 megawați fiecare, adică o capacitate de 11 000 MW energie nucleară în 1990, care urmează să crească în anul 2 000 la 60 000—70 000 MW;

— Un efort considerabil în lucrările de explorare a uraniului;

— Sprijinirea industriei naționale pentru producerea de echipament adecvat.

— Cîștigarea de experiență în domeniul îmbogățirii uraniului.

Prima centrală nucleară a Braziliei de 626 MW și care costă 300 mil. dolari este în construcție la Angra dos Reis în apropiere de Rio de Janeiro și urmează să fie gata în doi ani și jumătate.

★

Pentru dezvoltarea capacității de extracție a minereurilor de bor și de rafinare a acestora de la Boron — California, Societatea U.S. Borax va investi 54

mil. dolari. În felul acesta producția de borax penta și decahidrat va crește cu 30—35%. În consecință instalația este capabilă să producă anual 500 000 t produse exprimate în B_2O_3.

★

Capacitatea de producție a instalației de metacrilat de metil de la Houston aparținînd firmei Rohm și Haas va fi mărită de la 50 000 t/an la 300 000 t/an. Intrarea în funcțiune a noilor capacități urmează să aibă loc în iunie 1976. Același lucru este prevăzut și pentru instalația de la Teesside — Anglia unde se vor fabrica 70 000 t/an.

★

Compania Vale do Rio Dolce va construi în Brazilia un mare complex de îngrășăminte chimice prevăzut să înceapă producția în cursul anului 1977. Acest combinat urmează să livreze 1 mil.t/an concentrate de fosfați, producție care va permite obținerea a 330 mii t/an superfosfați simpli și 350 mii t/an superfosfați monoamoniacali.

★

La Mohamedia, în Maroc, urmează să se construiască o uzină chimică cu o capacitate anuală de producție de 500 mii t/an carbonat de sodiu. Societatea Samivis care va realiza acest obiectiv va beneficia de o participare a grupului italian Montecatini cu 30% din capital.

★

Societatea Cyanamid BV din Olanda construiește la Botlek, lîngă Rotterdam, o nouă instalație pentru fabricarea unui ierbicid necesar în combaterea ovăzului sălbatic.
Investițiile sînt evaluate la 7,5 mil. dolari și instalația urmează să fie gata pînă în toamna anului 1976.
Produsul, comercializat sub denumirea de Avenge, este utilizat pe scară mare în țări, ca: Anglia, Grecia, Spania, Suedia, Israel, Mexic și Canada.

★

Conform datelor publicate de Israel Investment Authority, Israelul va construi la Mishor Rotem un mare complex pentru fabricarea acidului fosforic, a îngrășămintelor și a sărurilor de fosfor.
Investițiile necesare sînt evaluate la 150 mil. dolari. Roca fosfatică din partea de sud a țării va servi ca materie primă pentru obținerea a 250 000 t/an acid fosforic.
Acesta va fi utilizat, în cadrul complexului, la fabricarea îngrășămintelor și a aditivilor pentru hrana animalelor, iar o parte se va exporta ca atare în Europa.

★

Întreprinderea Veb Leuna Werke din Republica Democrată Germană construiește în Uniunea Sovietică o instalație pentru obținerea a 120 000 t/an *n*-parafine, după o tehnologie proprie.
O fabrică identică este în funcțiune la Schwedt.

★

Guvernul norvegian a aprobat construirea de către Societatea Norsk Hydro a unei instalații pentru producerea clorurii de magneziu anhidră, după un procedeu propriu. Aceasta va fi amplasată în cadrul complexului de la Porsgrunn. Se preconizează că prin construirea acestei instalații se va reduce poluarea mediului înconjurător și se vor îmbunătăți condițiile de lucru ale muncitorilor.

★

Societatea engleză "I.C.I." și societatea italiană Montedison construiesc împreună o fabrică pentru producerea anilinei, cu o capacitate anuală de 100 000 t. Aceasta va fi amplasată în cadrul complexului de la Priola, care aparține firmei italiene și unde sînt disponibile și materiile prime.
Instalația va lucra după tehnologia "I.C.I.".
Produsul finit va satisface necesarul intern al ambilor parteneri și va servi drept produs intermediar la obținerea coloranților, a produselor farmaceutice, a chimicalelor pentru industria cauciucului.
Intrarea în funcțiune este planificată pentru a doua jumătate a anului 1977.

★

Societatea Bayer Hispania a anunțat că își va dezvolta capacitatea de producție a cauciucului sintetic și a intermediarilor necesari acestei industrii, precum și pentru coloranți, din cadrul complexelor de la Tarragona și Prat de Llobregat.
Capacitatea de producție a TDI și MDI va crește de la 18 000 la 30 000 t/an, iar cea de materii prime pentru coloranți de la 500 la 13 000 t/an.
Ambele extinderi urmează să fie gata pînă în 1976. În același timp se montează două noi uzine: una de polimeri ABS, cu o capacitate de 20 000 t/an, și alta de poliuretan, de 7 500 t/an, ambele urmînd să intre în funcțiune în 1976.

★

Divizia petrochimică a societății engleze "I.C.I." construiește la Wilton — Anglia o nouă fabrică pentru producerea derivaților etoxilați, cu o capacitate anuală de 20 000 t.
Instalația urmează să producă la sfîrșitul acestui an. Necesarul intern de produse etoxilate este de 60 000 t/an, față de consumul total în Europa, de 300 000 t/an. Produsele finite sînt etoxilate pe bază de alchilfenol și alcool de tipul Synperonic și Teefroth. Oxidul de etilenă necesar va fi adus pe conductă.

★

Mitsui Petrochemical—Japonia a început de curînd producția la scară industrială a poli-4-metilpentenei-1 (TPX), pe care l-a lansat atît pe piața mondială, cît și pe cea internă. Monomerul 4-metilpentene-1, materie primă, se produce după tehnologia BP Chemicals International.
Noua instalație, care are la bază lucrările cercetătorilor de la Iwakuni — Ohtake, aparținînd firmei Mitsui, are o capacitate de producție de 2 000 t/an, iar cea care fabrică monomerul, de 2 500 t/an.

★

În India, Societatea Flexo Chemicals a început construcția unei fabrici care va produce anual 3 500 t carbonat de calciu precipitat și carbonat de calciu activat.
Instalația va costa 5 mil. Rs și cînd va începe să producă va avea o rotație anuală a capitalului de 7,5 mil. Rs. Necesarul intern de aceste produse este de 40 000 t/an, față de o producție de numai 25 000 t/an.

★

În Republica Arabă Egipt se construiește la Talkha, pe baza unui contract semnat cu Societatea Foster Wheeler Italiana, un mare combinat de îngrășăminte cu azot. Aici se vor produce zilnic 1 200 t amoniac și 1 725 t uree. Darea în funcțiune este planificată pentru anul 1978.
În cadrul acestui complex este prevăzut să înceapă producția de acid azotic și azotat de amoniu, după punerea în funcțiune în acest an a fabricii de amoniac, cu o capacitate anuală de 127 000 t.

★

Societatea Fluor Corporation din S.U.A. a obținut contractul, în valoare de 1 000 mil. dolari, pentru construirea la Transvaal, Africa de Sud, a unui mare complex pentru gazificarea și chimizarea cărbunelui, aplicînd tehnologia Lurgi. Societatea răspunde de inginerie, construcție, livrare de echipament, precum și de darea în funcțiune prevăzută pentru 1981.

★

La Coatzacoalcos — Mexico, societatea Cloro de Tehuantepec construiește o mare fabrică de electroliză, care va produce anual 180 000 t clor și 205 000 t hidroxid de sodiu.
Pe baza unei înțelegeri semnate cu compania italiană De Nora, noua unitate va utiliza celule de electroliză tip Glanor și expertiza de proiectare P P G și De Nora.
Clorul produs va fi utilizat în întregime de Societatea Petroleos Mexicanos, în timp ce soda caustică se va vinde pe piața internă și la export.
Instalația va intra în funcțiune în anul 1977.

★

În cadrul Combinatului Slovchemia din Bratislava urmează să fie gata în curînd o instalație pentru producerea anuală a 100 000 t rășini ureoformaldehidice. Licența aparține întreprin-

derii Veb Leuna-Werke din R.D. Germană. Ingineria, construcția și darea în funcțiune se realizează de către Veb Chemieanlagen și Montagekombinat-Leipzig. Aceasta urmează să construiască o fabrică similară în Polonia, conform unui contract semnat în acest an.

★

Pentru a-și diversifica producția de îngrășăminte și de aditivi pentru hrana animalelor, Societatea Chemicals and Phosphates Ltd. din Israel a planificat realizarea unei mari fabrici de fosfați de uree, cu o capacitate anuală de 100 000 t. Decizia a fost luată în urma rezultatelor bune obținute cu acest produs ca adaos în hrana animalelor.
În prezent, fosfații de uree se produc la scară semiindustrială, capacitatea de producție fiind de 4—5 000 t/an, iar prețul de 400 dolari/t.

★

Societatea vest-germană Kali und Salz, cel mai mare producător de săruri de potasiu din R.F. Germania, a anunțat că își va mări producția pînă în 1980 cu 25%. Astfel, capacitatea prezentă de 2,4 mil. t/an va ajunge la 3 mil. t/an. Societatea deține opt mine de potasiu. În anul 1974 și-a mărit producția cu 2,6% (60 000 t), la 2,32 mil. t, ceea ce reprezintă 89% din producția țării. Investițiile din același an au fost de 72 mil. DM.

★

În Israel, în cadrul rafinăriei de la Haifa, se construiește o fabrică pentru producerea aromatelor, cu o capacitate anuală de 240 000 t, denumită Gadot. Investițiile sînt evaluate la 20 mil. dolari și fabrica urmează să se termine pînă în 1977.

★

Societatea americană Hooker Chemicals construiește la Port Hudson — Louisiana, pentru Georgia Pacific Corporation, o instalație care va produce bioxid de clor după procedeul Single Vessel Process. Pe baza contractului semnat, aceasta va livra, pe lîngă tehnologie, și echipamentul necesar.
Capacitatea de producție va fi de 21 t/zi bioxid de clor.

★

În acest an, R.A. Egipt urmează să perfecteze acordul cu o companie petrolieră internațională pentru construirea unei rafinării cu o capacitate de 25 mil. t/an. Se va construi totodată și un mare complex petrochimic.

★

În Algeria, la Bejaia, va fi pusă în funcțiune o rafinărie de petrol cu o capacitate anuală de 7,5 mil. t. Grupul ENI din Italia urmează să construiască tot în Algeria, la Skikda, o rafinărie cu o capacitate de 15 mil. t/an.

★

În Libia, la Tobruk, va fi înălțată o rafinărie de 10 mil. t/an, iar rafinăria de la Zavia își va dubla capacitatea.

★

Deoarece unica rafinărie tunisiană de la Bizerta nu mai poate acoperi necesităților interne și de export, se proiectează construirea unei unități de prelucrare a țițeiului, cu o capacitate de 6 mil. t/an., la Gabès, în sudul țării.

★

Nigeria, cea mai importantă țară producătoare de țiței din Africa, își va mări considerabil capacitatea de rafinare în cadrul celui de-al 3-lea plan de dezvoltare (1975—1980). Printre altele va spori producția rafinăriei din Port Harcourt și se vor construi alte două noi rafinării la Wari, în Mid-Western State, și la Kauda, în nordul țării. Aceste trei rafinării urmează să acopere necesitățile interne pe o perioadă îndelungată.

★

La începutul anului 1976, Tehmashexport din U.R.S.S. va livra firmei pakistaneze Eastern Overseas Agency utilaje pentru o instalație de fabricare a săpunurilor fine, cu o capacitate orară de 2 000 kg (75% acizi grași conținut în fulgi de săpun), aceasta fiind prima instalație de acest fel în cadrul relațiilor de cooperare sovieto-pakistaneze.

★

R.D. Vietnam va începe în 1976 realizarea primului plan cincinal de reconstrucție, care trasează liniile dezvoltării economice bazate pe progresul industrial. Principalele ramuri cărora li se prevede un mare avînt sînt metalurgia și chimia. Pentru industria de îngrășăminte chimice s-a luat legătura cu firmele japoneze de specialitate. Una dintre aceste firme va livra R.D. Vietnam o uzină de îngrășăminte chimice în valoare de 50 mil. dolari.

★

Grupul danez Superfos, în cooperare cu societatea Veba-Chemie din R.F. Germania, va construi la Brunsbüttel o uzină de amoniac lichid. Cheltuielile totale de investiții sînt apreciate la 350 mil. mărci germane. Uzina va avea o capacitate de 550 mii t amoniac lichid, ceea ce va depăși consumul anual de amoniac lichid al Danemarcei cu 230 mii t. Producția va fi repartizată între cele două societăți, proporțional cu aportul lor financiar.

★

Guvernul indonezian a luat măsuri pentru construirea în Java de vest a unei uzine de îngrășăminte chimice cu o capacitate anuală de producție de 500 mii t. Investiția este finanțată de Iran și urmează să fie realizată în anul 1978.
De asemenea, Indonezia intenționează, să construiască două uzine de îngrășăminte, de mare capacitate, în Kalimantan și nordul Sumaterei. Fiecare dintre acestea va avea o capacitate anuală de producție de 570 mii t.

★

Mitsubishi Chemical Industries și alte firme japoneze au semnat cu R.P.D. Coreeană un contract pentru exportul a 15 mii t uree și 100 mii t îngrășăminte complexe. Este pentru prima dată cînd Japonia vinde R.P.D. Coreene îngrășăminte chimice.

★

Japonia urmează să construiască în U.R.S.S. o uzină de îngrășăminte chimice care va costa 234 mil. dolari. Ea va fi livrată de 300 de producători de utilaje din Japonia, în frunte cu societatea Toyo Engineering, și va avea o capacitate de producție de 1360 t/zi azotat de amoniu. Aceeași firmă a construit pînă acum în U.R.S.S. 12 uzine de amoniac.

★

Guvernul indian a alocat circa 1 miliard dolari pentru importul de îngrășăminte chimice în anii 1975—1976. Suma permite achiziționarea de pe piața externă a 860 mii t îngrășăminte în substanță activă, cu 60 mii t mai mult decît în anii 1973—1974.

★

Societatea mixtă ungaro-nigeriană Imarsel a construit la Lagos, în Nigeria, o fabrică pentru producerea unor specialități farmaceutice sub formă de comprimate, siropuri și creme.

★

Pe baza unui contract semnat de către Nitrochemie Fuzlo-R.P. Ungară, societatea americană „Stoffer-Chemie" va livra materii prime de bază pentru producția de substanțe fitofarmaceutice antiparazitare „Sutan" și „Eradicon", utilizate în special pentru combaterea dăunătorilor din culturile de porumb. În schimbul materiilor prime, R.P. Ungară va livra produse finite.

★

Potrivit acordului de cooperare tehnico-economică, semnat în luna aprilie a.c., grupul industrial Hoechst din R. F. Germania urmează să construiască în R. D. Germană instalații chimice în valoare de 600 mil mărci. Firma Friederich Uhde aparținînd acestui grup va pune în funcțiune în R.D.G., printre altele, o fabrică de sodă caustică cu o capacitate de 220 mii t/an, o fabrică de clorură de vinil de 20 mii t/an, o fabrică de policlorură de vinil de 100 mii t/an ș.a.

▲ ▲ ▲

din țările socialiste

În primul trimestru al anului 1975, în R. P. Chineză producția globală de petrol brut a crescut cu 24%, față de perioada corespunzătoare a anului 1974. Producția de petrol rafinat a sporit în aceiași perioadă cu 14%. Aceste cifre par să confirme prevederile experților străini, potrivit cărora producția de petrol din R. P. Chineză ar urma să atingă la sfîrșitul anului 1975 cifra de 77—100 mil. t, față de 60—65 mil. t în 1974. Astfel, R. P. Chineză s-ar situa pe primul loc, împreună cu Indonezia, printre țările producătoare de petrol din Asia de sud-est. Se apreciază că menținînd același ritm de creștere a producției, R. P. Chineză ar putea realiza în anul 1980 circa 300—500 mil. t, devenind astfel unul dintre cei mai importanți producători de petrol din lume.

★

Uzina chimică Polena Strem din Strzmieszyce, R.P. Polonă, a început fabricarea unui nou produs destinat sectorului zootehnic. Acesta este realizat pe bază de triiodometan și se folosește la menținerea igienei animalelor și la curățarea și dezinfectarea încăperilor care adăpostesc animalele. Produsul are o mare importanță în prevenirea unor boli infecțioase răspîndite printre animale. Tehnologia de fabricație a fost elaborată de Institutul de chimie industrială din Varșovia.

★

La minele de cărbuni din Tatabanya se cercetează proprietățile humusului pe care îl conține cărbunele brun din R. P. Ungară. După cercetări de laborator a fost creată o întreprindere experimentală unde sînt extrase zilnic din cărbune brun 100 kg humus cu proprietăți terapeutice pentru unele leziuni la om și animale. Combinația acizilor humici și de siliciu se folosește cu succes în tratarea bolilor reumatismale.

★

În R. P. Ungară a fost dată în folosință o nouă fabrică de anvelope, aparținînd Întreprinderii Taurus. Această fabrică, construită după o tehnologie procurată de la firma austriacă „Semperit", poate produce anual 100 mii anvelope cu carcasă radială pentru camioane. Se prevede exportarea unei importante părți a producției.

★

În luna iunie a.c. a fost dat în exploatare la Szeged, în R. P. Ungară, unul dintre obiectivele majore ale celui de-al 4-lea plan cincinal — o nouă uzină pentru chimizarea gazelor naturale. Uzina va furniza anual 170 mii. t propan-butan, 214 mii t gazolină și 36 mii t izopentan.

★

Întreprinderea „Ohis" din Skoplie — Iugoslavia va construi o rafinărie cu o capacitate de 2,5 mil. t/an. Lucrările urmează să fie încheiate pînă în anul 1979. Echipamentele, în valoare totală de 52,5 mil. dolari, vor fi livrate pe credit de către întreprinderea sovietică „Nafthimpromeksport"

★

Furfurolul este produs în R. P. Ungară la Uzinele de azot din Pét, fiind exportat în 10 țări, printre care R. F. Germania, Italia și Franța. Pentru dezvoltarea acestei industrii urmează să se construiască la Devecser o nouă fabrică de furfurol. Investițiile afectate acestei lucrări se ridică la 450 mil. forinți, intrarea în funcțiune fiind programată pentru anul 1978.

★

Cea mai mare uzină chimică din R. P. Bulgaria a început să fie construită la Devin. Din materii prime indigene, aici se vor produce, printre altele, clor și clorură de vinil, în cantități suficiente pentru a acoperi nevoile interne.

★

Cercetătorii de la Institutul de chimie al Universității din Torun, R. P. Polonă, au încheiat cu succes probele unei noi tehnologii pentru prelucrarea efluenților proveniți de la uzinele de sodă. Noua tehnologie permite recuperarea clorurii de sodiu și a clorului, fără a mai fi necesară utilizarea carbonatului de calciu.
Prin aplicarea noului procedeu în industria sodei se reduce considerabil poluarea mediului înconjurător.

★

În cadrul Combinatului de îngrășăminte azotoase de la Pulawy, R.P. Polonă, a început construcția unei instalații de melamină cu o capacitate de producție de 32 000 t/an. Noua instalație, în întregime automatizată, va folosi ca materie primă ureea de pe platformă.

★

Întreprinderea farmaceutică Polfa din Lodz, R. P. Polonă, a elaborat un procedeu original pentru prepararea unui nou antiseptic clorhexidina, care acoperă ca activitate antiseptică aproape întreaga floră patogenă, și în special streptococii și stafilococul auriu. În comparație cu substanțele antiseptice similare, clorhexidina nu prezintă toxicitate pentru om. Ea poate fi utilizată sub formă de unguent în spitale, creșe, maternități, întreprinderi de produse alimentare, pentru dezinfectarea mîinilor persoanelor ce trebuie să lucreze în condiții sterile.

★

În cincinalul următor, industria petrochimică poloneză va cunoaște o amplă dezvoltare. Astfel, la Wloclawek, se preconizează construirea unei instalații de electroliză cu o capacitate de producție de 180 000 t clor/an, a unei instalații de clorură de vinil monomer cu o capacitate de producție de 205 000 t/an și a unei instalații de policlorură de vinil și copolimeri cu o capacitate de producție de 200 000 t/an. Paralel se preconizează realizarea la Plock a unei instalații de piroliză cu o capacitate de producție de 300 000 t etilenă/an, în vederea asigurării cu etilenă a instalației de clorură de vinil și a altor instalații petrochimice consumatoare de etilenă. Această instalație, ce urmează a fi pusă în funcțiune în anul 1978, va fi proiectată de companiile Toyo și Lummus. Paralel, pe platforma de la Plock urmează să se construiască instalații pentru fabricarea polietilenei, polipropilenei, polistirenului, policlorurii de vinil, oxoalcooli, etilenoxid și etilenglicol.
De asemenea pe aceeași platformă se vor construi și instalațiile necesare fabricării materiilor prime necesare rășinilor epoxidice și poliuretanilor.
Paralel cu dezvoltarea industriei petrochimice, în cincinalul următor urmează să se dezvolte și industria de fibre sintetice. Astfel, producția de fibre poliesterice urmează să crească de la 58 000 t/an în anul 1975, la 145 000 t/an în anul 1980. În acest scop, se va dubla capacitatea de producție a uzinei de fibre sintetice de la Torun și se va construi o nouă uzină la Pila, care va fi pusă în funcțiune în anul 1978 și care își va dubla producția pînă în anul 1980. Pentru asigurarea acesteia cu materii prime, se vor construi instalații de capacități corespunzătoare pentru fabricarea dimetiltereftalatului pe bază de paraxilen care vor fi aprovizionate de la noile instalații ce se construiesc la Gdansk și Blachownia.

▲ ▲ ▲

documentare

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Studiul spectroscopic al anilinei în dizolvanți. A fost studiată influența dizolvanților (hidrocarburi, eteri, derivați halogenați, alcooli etc) asupra spectrelor de absorbție IR ale anilinei între 200 și 400 nm, urmărindu-se în special banda de la 280 nm.
Dizolvanții hidroxilați provoacă o deplasare a benzii de absorbție a aminei spre lungimi de undă mai mici, momentul de dipol scăzînd la trecerea din starea fundamentală în cea excitată. Fenomenul este invers cu dizolvanții nehidroxilați. Se discută importanța transferului de sarcină, a structurii moleculei și, de asemenea, a comportării diverselor soluții la fotooxidare.

Méallier, P., Berthelon, A. și Pouyet, B., Can. J. Chem., **53**, nr. 10, mai 1975, p. 1461—1467.

Influența modificărilor suprafeței cărbunilor activați asupra capacității de adsorbție a acestora. S-a cercetat capacitatea de adsorbție a unor probe de cărbune activat, modificat prin tratare cu HNO_3 concentrat, urmată de introducerea în grupele acide, formate la suprafață, a unor cationi metalici, avînd rolul de promotori de reacție. Cationii introduși drept promotori în structura cărbunilor au fost: Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}. Capacitatea de adsorbție a probelor de cărbune modificat a fost testată prin metoda izotermică, în raport cu CH_3OH. S-a stabilit că procedeul aplicat a dus la creșterea capacității de adsorbție a cărbunilor, cationii introduși în structura probelor avînd rolul de centri de adsorbție.

Siedlewski, J. și Rychlicki, G., Przem. Chem., **54**, nr. 6, iun. 1975, p. 334—335.

Studiul IR al locurilor acide Brönsted în zeoliți NaHY deficienți în aluminiu. Prin tratare cu H_4EDTA a unor zeoliți cu raport $SiO_2/Al_2O_3 = 5{,}34$ se obțin două serii de zeoliți NaY deficienți în aluminiu, cu raporturi 6,70, respectiv 8,45.
Transformați în forma H, zeoliții arată în regiunea de frecvență OH două benzi intense la 3560 și 3650 cm^{-1} și una mai slabă la 3760 cm^{-1}, tipice pentru grupe OH din silanoli. Grupa OH de la 3650 cm^{-1} reacționează ușor cu piridina (ca în zeoliți nedealuminați); accesibilitatea grupei OH de la 3560 cm^{-1} crește cu raportul SiO_2/Al_2O_3. Măsurătorile IR arată că se pot obține maximum 16 grupe OH pe celulă, adică o grupă OH în medie pe o prismă hexagonală.

Bielanski, A., Berak, J. M., Czerwinska, E., Datka, J. și Drelinkiwicz, A., Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Chem., **23**, nr. 5, mai 1975, p. 445—453.

Cinetica reacției trioxidului de mangan cu acidul sulfuric. Pentru studiul reacției s-a utilizat Mn_2O_3 obținut prin descompunerea termică a azotatului de mangan. Desfășurarea reacției s-a controlat prin determinarea conținutului de oxigen activ în produsul descompunerii termice, conținut care crește continuu pe măsură ce avansează reacția. Variația cantității de oxigen activ în funcție de durata procesului se exprimă prin curbe caracteristice pentru procesul de descompunere termică a unor săruri anorganice. Viteza de reacție a procesului dintre Mn_2O_3 și H_2SO_4 crește la începutul procesului, corespunzător formării germenilor noii faze, iar apoi scade treptat, corespunzător dispariției treptate a Mn_2O_3, conform reacției:

$$Mn_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow MnO_2 + MnSO_4 + H_2O$$

Purol, H., Przem. Chem., **54**, nr. 6, iun. 1975, p. 345—347.

Cinetica disproporționării propenei pe catalizatori de aluminiu-reniu. S-a studiat cinetica disproporționării propenei pe un catalizator de aluminiu-reniu care conține 18% protoxid de reniu. Rezultatele experimentale confirmă că procesul decurge prin reacția a două molecule adsorbite de propenă corespunzînd mecanismului Langmuir—Hinshelwood.
Se propune o ecuație cinetică pentru reacția de disproporționare a propenei în sistem continuu cu luare în considerare și a reacției inverse.
Energia efectivă de activare a disproporționării propenei pe catalizator de aluminiu-reniu este de 10 kcal/mol.

Pletneva, E. V., Usov, I. N. și Skvorțova, E. V., Neftehimiia, **15**, nr. 3, iun. 1975, p. 347—353.

Reacția acetonei cu suprafața liberă de produse chimiosorbite în cazul catalizatorilor scheletați de platină-iridiu. Creșterea interesului pentru studierea proprietăților de adsorbție și catalitice a aliajelor binare ale metalelor din grupa platinei se datorește faptului că activitatea acestor catalizatori depășește uneori considerabil activitatea componentelor separate în procesele de cataliză eterogenă și electrocataliză.
Cu ajutorul metodelor electrochimice s-a studiat reacția acetonei cu suprafața catalizatorilor scheletați de Pt-Ir, suprafața fiind liberă de produsele de chimiosorbție. Viteza de dehidrogenare a acetonei pe catalizatorul de 75% Pt-Ir este mai mare ca viteza de dehidrogenare în cazul platinei și iridiului separat. Energia aparentă de activitate a procesului de dehidrogenare a acetonei pe catalizatorii scheletați de Pt-Ir este de 9 ± 1 kcal/mol, cu excepția catalizatorului de 75% Pt-Ir pentru care această energie are valoarea de 2 ± 1 kcal/mol.

Kropotova, N. V., Semenova, A. D. și Vovcenko, G. D., J. Fiz. Him., **49**, nr. 6, iun. 1975, p. 1430—1433.

Studii asupra proprietăților catalitice ale zeolitului A sintetic. IV. Stabilitatea termică a zeolitului A modificat cu argint. În continuarea studiilor cu privire la nestabilitatea unor zeoliți A modificați cu argint, autorii — pe baza unor rezultate obținute prin analiza termodiferențială, difracția razelor X și studii de adsorbție — au urmărit influența gradului de schimb și dehidratării asupra stabilității structurale a unor forme de zeoliți A modificați cu argint. Pe baza rezultatelor obținute — descreșterea intensității relative a difracției razelor X, o dată cu creșterea schimbului cu ioni Ag^+; o exotermicitate pe curbele analizei termodiferențiale la temperaturi mai scăzute cu deplasări la temperaturi mai scăzute la creșterea gradului de schimb ionic etc. — se trage concluzia că zeolitul A modificat cu argint este nestabil din punct de vedere termic și pierde din structura lui cristalină la o temperatură inferioară celei în forma lui de sodiu, inițială. Se concludе, de asemenea că intensitatea difracției razelor X nu reprezintă o posibilitate de a aprecia cristalinitatea zeoliților A.

Matsumoto, S., Nitta, M., Ogawa, K. și Aomura, K., Bull. Chem. Soc. Japan, **48**, nr. 4, apr. 1975, p. 1169—1171.

Oxidarea în fază lichidă a tetralinei în prezență de catalizatori eterogeni. Studierii catalizatorilor eterogeni în reacția de oxidare a hidrocarburilor în fază lichidă i s-a acordat în ultimul timp o atenție crescîndă.
S-a studiat activitatea catalitică a ionilor de cobalt depuși pe suporți — zeoliți, cărbune activ, gel de silice, precum și Co_3O_4 — în reacția de oxidare în fază lichidă a tetralinei. Rolul activ al catalizatorilor eterogeni se manifestă în studiul de inițiere, precum și acțiunea lui de reglare a celorlalte etape care duc la o distribuție a produselor de reacție diferită față de oxidarea necatalitică.

Kamneva, A. I., Zaharova, V. I., Piterskii, L. N., Seleznev, V. A. și Artemov, A. V., Neftehimiia, **15**, nr. 3, iun. 1975.

Reducerea catalitică a oxidului de azot pe ruteniu. A fost cercetată reducerea oxidului de azot de către oxid de carbon şi hidrogen pe un catalizator de ruteniu obţinut din $RuCl_3 . 1—3H_2O$ pe suport de $SiO_2—Al_2O_3$. Studiul a urmărit în special distribuţia produselor de reacţie ca funcţie de concentraţie a reactanţilor, precum şi problema formării amoniacului ca produs intermediar al reducerii oxidului de azot la azot.

Klimisch, R. L. şi Taylor, K. C., Ing. Chem. Prod. Res., **13**, nr. 1, mart. 1975, p. 26—29.

Oxidarea catalitică a 1-butenei. Influenţa presiunii oxigenului. Pînă în prezent, nu se cunosc multe date cu privire la influenţa presiunii oxigenului la oxidarea catalitică a hidrocarburilor.

În lucrare s-a urmărit această problemă în cazul oxidării 1-butenei într-un reactor de tip Carberry, folosind diferiţi catalizatori pe bază de molibden: $MnMoO_4$, β-$FeMoO_4$, α-$CoMoO_4$ şi $CdMoO_4$, care manifestă deosebită selectivitate. S-a lucrat cu diferite concentraţii de oxigen. S-a constatat că atunci cînd presiunea parţială de hidrogen este de 10—20%, selectivitatea catalizatorilor este modificată puternic; la presiune mai scăzută, rezultă succesiv $CO — CO_2$, anhidridă maleică, butadienă, izomeri. Aceste observaţii sînt explicate prin ipoteza existenţei diferitor forme de oxigen: oxigenul de reţea cauzează oxidarea selectivă la butadienă formele adsorbite de oxigen produc formarea de oxizi de carbon şi anhidridă maleică; producerea anhidridei maleice necesită o mică acoperire a suprafeţei catalizatorului şi prezenţa unor specii de oxigen molecular adsorbite; presiunea parţială a oxigenului este factorul important la modificarea selectivităţii catalizatorului pentru obţinerea produselor dorite (oxizi de carbon, anhidridă maleică sau butadienă).

Trifiro, F., Ing. Eng. Chem., Prod. Res., **14**, nr. 1, mart. 1975, p. 22—26.

INGINERIE CHIMICĂ

Alegerea şi elaborarea specificaţiilor pentru precipitatoare electrostatice. Se enumeră o serie de factori de care trebuie să se ţină seama la elaborarea specificaţiilor pentru precipitatoare electrostatice, factori care măresc de obicei costul iniţial al aparatului dar care îi ridică eficienţa, îi ameliorează operarea şi reduc întreţinerea, ducînd astfel la o recuperare rapidă a cheltuielilor iniţiale sporite. Se discută demersurile şi proprietăţile particulare, ce trebuie reţinute, ale gazului, criteriile de alegere al aparatelor umede sau uscate. La consideraţiile structurale fundamentale care trebuie considerate se enumeră structura suportului, a construcţiei de instalare, tensiunile în structură, suprastructuri, sisteme de descărcare, configuraţia suprafeţelor de colectare.

Schneider, G. G., Harzella, T. I., Cooper, J. şi Striegl, P., Chem. Engng., **82**, nr. 11, mai, 1975, p. 94—108.

Hipercompresoare centrifugale pentru etilenă. Pentru fabricarea polietilenei de joasă densitate în unităţi de capacitate foarte mare (pînă la 100 000 t/an) se manifestă tendinţa înlocuirii compresoarelor uzuale cu hipercompresoare centrifugale. Se prezintă studiul actual al acestei tendinţe, exemplificate pe un aparat special pentru comprimarea etilenei, de 125 t/oră lucrînd între 245 şi 2450 bari. Eficienţa totală, incluzînd mecanismele în mişcare, uleiul de etanşare, etc. este de 65%. Pare mai economică (cu 5—10%, respectiv o economie de putere 10—15%) soluţia compresoarelor de mare turaţie, ducînd la 25% economie faţă de echivalentul clasic. Realizarea unor utilaje lucrînd la 35 500rpm nu ridică dificultăţi tehnice majore, ca şi probleme de etanşare. Acţionarea cea mai economică pare a fi cu turbine cu abur. Perspectivele acestei soluţii tehnice sînt condiţionate de capacitatea viitoarelor instalaţii, hipercompresoarele centrifugale fiind economice de la 100 t/oră, cu un optim la 250 t/oră.

Strub, R. A. şi Matile, C., Hydr. Proc., **54**, nr. 6, iun. 1975, p. p. 67—72.

Distilarea discontinuă cu reflux total. Comparaţie experimentală între două sisteme operative diferite. A fost cercetată performanţa a două procedee de distilare discontinuă cu refux total, care nu necesită o aparatură instrumentală specifică pentru controlul şi reglarea refluxului. Studiile au fost efectuate pe sistemul etanol-metanol, într-o instalaţie experimentală. Cercetările preliminare au dus la punerea la punct a unui criteriu semiempiric în vederea confruntării rezultatelor celor două proceduri alese, pentru a putea evalua duratele totale de distilare şi necesarul de energii. Acest criteriu prezintă valabilitate, deoarece nu este legat de caracteristicile specifice ale amestecului şi nici de tipul de coloană folosit.

Peloso, A. şi Gaggero, M., Ing. Chem. Ital., **11**, nr. 5, mai 1975, p. 77—90.

Limita superioară de încărcare şi pierderea de presiune la distilarea în coloane cu umplutură. Diferite sisteme (etanol-apă, metanol-apă, metanol-etanol, cloroform-etanol, acetonă-apă, benzen-toluen, izooctan-toluen) au fost supuse unor distilări în coloane cu umplutură. S-au folosit două tipuri de umplutură: inele Raschig şi inele Pall, din ceramică, metal sau polipropilenă. Pe baza rezultatelor obţinute au fost stabilite relaţii pentru limita superioară de viteză şi pentru pierderea de presiune. Pentru diferenţele dintre rezultatele experimentale şi cele stabilite prin calcul au fost formulate corecturi de relaţii pentru pierderile de presiune care permit o mai bună exactitate la precalcularea hidraulicii coloanelor cu umplutură.

Weiss, S., Schmidt, E. şi Hoppe, K., Chem. Tech. (Berlin) **27**, nr. 7, iul. 1975, p. 394—396.

Considerări de protecţie, mai intensive, prin construire metodică. Construirea este un proces de lucru care are aspecte creative, dar şi constructive. Printr-o procedură metodică la construire pot fi îmbunătăţite substanţial considerările de protecţie intensive. Referitor la aceasta sînt discutate aspecte legate de lămurirea problemelor ridicate, esenţa şi structura funcţională, căutarea, alegerea şi evaluarea soluţiei optime, principiile şi regulile pentru proiectare, analiza sistematică a erorilor etc.

Pahl, G., Chem-Ing.-Tech., **47**, nr. 11, iul. 1975, p. 457—464.

Reducerea directă, cu hidrogen, a oxidului de zinc sinterizat. Studiul reacţiilor gaz-solid are o deosebită importanţă în metalurgia extractivă; el include urmărirea unei multiplicităţi de procese.

Reducerea oxidului de zinc cu oxid de carbon, studiată de unii autori, a fost considerată o reacţie care are loc la suprafaţa externă a granulelor.

În lucrarea prezentată, autorii au studiat procesul de reducere a oxidului de zinc direct cu hidrogen, urmărind influenţa pe care fenomenele elementare, chimice şi fizice, care au loc în interiorul granulelor o exercită asupra vitezei globale a procesului. De asemenea este discutată importanţa fenomenelor de difuziune externă la granule.

Modelul matematic prezentat permite calcularea vitezei reacţiei globale şi a vitezei variaţiei volumului particulei în timp.

Gioia, F., Viola, A. şi Virdis, P. F., Chim. Ind. (Milano), **57**, nr. 5, mai 1975, p. 316—323.

CHIMIE ANORGANICĂ

Higroscopicitatea aluminei pentru electroliza aluminiului. S-a cercetat higroscopicitatea Al_2O_3 în vederea stabilirii posibilităţilor de utilizare a formelor de

Al_2O_3 cu suprafața specifică dezvoltată pentru purificarea gazelor anodice rezultate din procesul de obținere electrolitică a aluminiului. S-a stabilit că formele de Al_2O_3 avînd un conținut de peste 70% modificare γ și cu o suprafață specifică mare (de ordinul a zeci de m^2/g) adsorb o cantitate cu mult mai mare de umiditate, dar în schimb o pierd cu mult mai repede la uscare (în proporție de 70—80%) la temperaturi de 100—300°C, în comparație cu oxizii de aluminiu cu un conținut mare de fază α (peste 70%) și cu o suprafață specifică mică (de ordinul m^2/g).

Bartecki, J., Jarek, S., Oblakowski, R., Orman, Z. și Sedzimir, A., Rudy Metale Niezelazne, **20**, nr. 5, mai 1975, p. 212—219.

Obținerea sodei din azotatul de sodiu. Cercetarea sistemului de echilibru. În vederea stabilirii condițiilor de producere a sodei din azotatul de sodiu prin procedeul amoniacal, s-a efectuat un studiu detaliat al sistemului $NaNO_3$—NH_3—CO_2—H_2O la temperatura de 30°C, precum și studiul solubilității $NaNO_3$ în soluții apoase de amoniac la temperaturi de 30, 40, 50 și 60°C. Pe baza diagramelor trasate se poate urmări variația randamentului procesului de carbonatare în funcție de concentrațiile componentelor în soluțiile inițiale. Procedeul s-a dovedit posibil, aplicarea acestuia fiind condiționată de rezultatele analizei economice.

Koneczny, H., Trypuć, M. și Sytniewski, A., Przem. Chem., **54**, nr. 6, iun. 1975, p. 347—348.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Stabilirea condițiilor de producere a bicarbonatului de potasiu cu ajutorul dietilaminei. S-au analizat posibilitățile de producere industrială a $KHCO_3$ prin carbonatarea unor soluții apoase de dietilamină și clorură de potasiu, într-un interval larg de concentrații a componentelor sistemului. Procesul are loc după reacția:

$$KCl + (C_2H_5)_2NH_2HCO_3 \rightleftarrows KHCO_3 + (C_2H_5)_2NH_2Cl$$

Pe baza diagramelor de solubilitate trasate, s-a stabilit că procesul are loc cu randamente ridicate (de peste 90%) cu condiția ca soluția de $(C_2H_5)_2NH$ și KCl supusă carbonatării cu CO_2 să fie saturată în decursul reacției prin adăugarea de KCl solidă.

Wasag, T., Wasag, T. și Poleszczuk, G., Przem., Chem., **54**, nr. 6, iun. 1975, p. 350—552.

Obținerea clorurii de sodiu pure. Au fost cercetate trei tehnologii de obținere a clorurii de sodiu de tip „pro analisi" pornind de la clorură de sodiu tehnică, extrasă din apa de mare, și anume: cristalizarea prin evaporare izotermă; cristalizarea prin salifiere; cristalizarea prin răcire. Prin toate procedeele cercetate se poate obține sarea pură, corespunzătoare normelor GOST și prescripțiilor Merck. Din punct de vedere tehnologic și economic apare drept optim procedeul bazat pe cristalizarea prin răcire, care duce la obținerea $NaCl \cdot 2H_2O$, urmată de deshidratare.

Balarev, H., Barcov, D. și Nicolov, G., Himia Industria — Sofia, **47**, nr. 5, mai 1975, p. 204—206.

Desalifierea apelor cu ajutorul schimbătorilor de ioni. Utilizarea anioniților de tip bază tare în procesul „demineralizării inverse". S-a cercetat demineralizarea unor ape naturale cu conținut ridicat de săruri (pînă la 500 mg/l) cu ajutorul schimbătorilor de ioni anionici de tip bază tare (Wofatit SBK și Wofatit SBW). Pe baza datelor experimentale comparative s-a stabilit că rezultatele optime se obțin folosind anioniți de tipul Wofatit SBK în forma OH. A fost pus la punct procedeul denumit al „demineralizării inverse" cu Wofatit SBK, prin care se asigură un grad de demineralizare de circa 90%.

Obretenov, T., Dobrevski, I. și Pantofcieva, L., Himia Industria — Sofia, **47**, nr. 5, mai 1975, p. 200—204.

CHIMIE ORGANICĂ

Acizii α-aminofosfonici. Acizii α-aminofosfonici sînt analogi ai aminoacizilor naturali; ei au formula generală $R—CH(NH_2)—PO_3H_2$. Proprietățile fizico-chimice, activitatea biologică, precum și însemnătatea ca agenți de complexare, au determinat interesul crescînd pentru această clasă de compuși.

În articol sînt prezentate metodele de obținere a acizilor α-aminofosfonici, introducerea grupei amino în acizi fosfonici substituiți, condensarea dialchilfosfitului cu amine și combinații carbonilice, adiția dialchilfosfitului de dubla legătură carbon-carbon etc. În continuare sînt descrise proprietățile amfotere, cromatografice, spectroscopice, complexante și biologice ale acizilor α-aminofosfonici.

Articolul are 105 de referințe bibliografice.

Prajer, K. și Rachoń, J., Z. Chem. **15**, nr. 6, iun. 1975, p. 209—215.

Studiu comparativ al comportării unor compuși fenolici față de ozon. Prezența compușilor fenolici ridică probleme serioase în ceea ce privește poluarea apelor reziduale.

Au fost întreprinse încercări de defenolare cu ozon a unor soluții apoase de fenol, *m*-crezol-*o*-crezol, urmărindu-se influența *p*H-ului mediului și a concentrației de ozon asupra eficacității tratamentului. Rezultatele obținute au arătat o comportare diferențiată față de ozon a compușilor cercetați, anume, la fenol și *o*-crezol, o eficacitate mai bună la un *p*H bazic și concentrații mai mici de ozon, iar la *o*-crezol, practic, nici o influență de *p*H.

Această diferență de comportare a ozonului asupra compușilor fenolici este explicată prin ipoteza unui atac inițial de tip electrofil al moleculei de ozon asupra ciclului aromatic al compușilor fenolici. Dependența eficacității defenolării de raportul inițial ozon/compus fenolic este atribuită reactivității ridicate față de ozon a intermediarilor de ozonoliză.

Caprio, V., Insola, A., Lignola, P. G. și Barbella, R., Chim. Ind. (Milano), *57*, nr. 5, mai 1975, p. 311—315.

Utilizarea reacției Schmidt pentru obținerea tetrazolilor. În ultimii ani, tetrazolii își găsesc din ce în ce mai multe utilizări în medicină, producția coloranților azoici, a materialelor plastice, în fotografie, agricultură etc. Se prezintă posibilitățile de obținere a tetrazolilor din cetone și nitrili prin reacția Schmidt. Pe baza teoriilor moderne se propune o nouă interpretare a mecanismului reacției de sinteză a tetrazolilor. Se dau condițiile de obținere a tetrazolilor 1,5-substituiți din cetone și a 1-alchil-și 1-aril-5-aminotetrazolilor din nitrili.

Koldobski, G. I., Ostrovski, V. A. și Ghidaspov, B. V., Him. Heterocicl. Soedinenii, nr. 6, iun. 1975, p. 723—735.

Sinteza și unele transformări ale *o*-chinonelor substituite cu halogeni din seria benzofuranului. Activitatea antivirotică ridicată a unor chinone a dus la studiul sintezei chinonelor din seria benzofuranului. Prin acțiunea acidului azotic asupra 2-metil (fenil-3-carbetoxi-4,6-dihalogen-5-oxibenzofuranilor s-au obținut *o*-chinonele 6-halogensubstituite, în timp ce 2-metil-3-carboxi-4,6-dibrom-5-oxibenzofuranul, în condiții similare, se transformă în 4,6-dinitroderivați. Acțiunea acidului azotic asupra 2-metil-3-carbetoxi-4-clor-5-oxibenzofuranului duce la înlocuirea hidrogenului din poziția șase printr-o grupă nitro. Se descrie reducerea *o*-chinonelor pînă la dioxiderivații corespunzători și reacția chinonelor cu aminele.

Grinev, A. N., Arhanghelskaia, N. V., Ureţkaia, G. A. și Vlasova, T. F., Him. Heterocicl. Soedinenii, nr. 6, iun. 1975, p. 738—741.

Derivații indolului. Sinteza mercaptoderivaților triptaminei. În vederea studierii caracteristicilor biologice ale unor noi preparate medicamentoase din familia indolului, s-a cercetat sinteza unor mercaptoderivați

ai triptaminei. S-a stabilit că proprietăţile produselor de reducere a nitroderivaţilor din seria indolului, care conţin în structura moleculei o catenă de polisulfuri, depind de lungimea acestei catene. În cazul reducerii mono- şi a disulfurilor, se reduc numai grupele nitro, cu formare de mono- şi disulfidodiamine. În cazul reducerii în condiţii corespunzătoare a dinitrotrisulfurilor, catena acestora se rupe, cu formare de aminotiol. Reducerea acetiltionitroderivaţilor este însoţită de migraţia S-N, cu formare de acetilaminotiol. Se dau condiţiile pentru efectuarea unor sinteze din seria cercetată.

Salighina, O. D., Vinograd, L. H. şi Suvorov, N. N., Him. Heterocicl. Soedinenii, nr. 6, iun. 1975, p. 795—797.

O nouă serie de benzodiazepine. 1-Hidroxialchil-derivaţi de 1,3-dihidro-2H-1,4-benzodiazepin-2-one. Sînt descrise sintezele unor noi 1-hidroxilalchilderivaţi de 1,3-dihidro-2H-1,4-benzodiazepin-2-one, care au o funcţie de 3-hidroxil sau 4-N-oxid, precum şi un număr de combinaţii înrudite, în special eteri, esteri şi analogi de 1-dietil-aminoetil. La cei mai reprezentativi compuşi sintetizaţi au fost efectuate teste farmacologice preliminare, folosind diazepam drept compus de referinţă.

Tamagnone, G. F., De Maria, R. şi De Marchi, F., Arzneim-Forsch. (Drug Res.), **25**, nr. 5, mai 1975, p. 720—722.

SUBSTANŢE FITOFARMACEUTICE

Sinteza şi activitatea fungicidă a unor α-tio-ß-aminoerotonanilide NS-substituite. Au fost sintetizate o serie de α-tio-ß-aminoerotonanilide (randamente 60—90%) substituite în grupa fenil, fenil-metilen, *p*-clorfenil, mercapto, hidroxietil etc., la S şi cu grupa fenil şi fenil-substituite la N aminic. Unii din compuşii studiaţi prezintă activitate fungicidă în vitro, dar activitatea scade rapid la coborîrea concentraţiei substanţei şi este inferioară celei a oxatiinelor.

Pierce, J. B., Fanning, R. J. şi Davis, R. A., Canad. J. Chem., **53**, nr. 9, mai 1975, p. 1327—1332.

AGENŢI ACTIVI DE SUPRAFAŢĂ

Activitatea superficială, acţiunea antimicrobiană şi aplicarea unor compuşi de tetraalchil-azot. Compuşii de tetraalchil-azot pot fi consideraţi combinaţii cuaternare de amoniu. În articol sînt descrişi trei asemenea compuşi-clorura de dodecil-dimetil-amoniu, clorura de dociloctil-dimetil-amoniu şi clorura de dioctil-dimetil-amoniu — care se deosebesc, în ceea ce priveşte structura chimică şi proprietăţi, de obişnuitele combinaţii cuaternare de amoniu, respectiv clorurile de *n*-alchildimetil-benzilamoniu. Ele sînt agenţi activi de suprafaţă cationici, solubili în apă, care manifestă proprietăţi interfaciale deosebite şi o bună acţiune antimicrobiană. Pe asemenea considerente, aceşti compuşi au fost introduşi ca substanţe active în compoziţia multor dezinfectanţi pentru spitale, instituţii, transport, agenţi de înmuiere biocide pentru textile, desodoranţi, antidăunători, conservanţi etc.

Angele, M. H., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **101**, nr. 10, iun. 1975, p. 273—277.

INDUSTRIA ORGANICĂ

Unele proprietăţi ale 1,3 — difenil — Δ^2 — pirazolinei şi ale derivaţilor mono- şi diclor-substituiţi ai acesteia. S-au cercetat unele proprietăţi tehnice ale 1,3—difenil-Δ^2-pirazolinei şi ale derivaţilor ei cloruraţi, în vederea utilizării acestora drept agenţi de înălbire optică în producţia de fibre sintetice. S-a stabilit că prezenţa ionilor clor în moleculele 1-(4'-clorfenil) — şi 1-(3', 4'—diclorfenil)-3-fenilpirazolinei nu exercită o influenţă sensibilă asupra capacităţii de absorbţie optică, comparativ cu 1,3-difenil-Δ^2-pirazolina. Prezenţa atomilor de clor duce la scăderea gradului de alb al fibrelor şi la creşterea rezistenţei acestora la acţiunea luminii. De asemenea, prezenţa ionilor clor măreşte solubilitatea fibrelor în alcool etilic şi dimetilformamidă.

Diankova, N. D., Popova, N. C. şi Naceva, R., Himia Industria — Sofia, **47**, nr. 5, mai 1975, p. 206—208.

N-Alchil-ε-caprolactame-o nouă clasă de solvenţi selectivi polari cu multilaterale posibilităţi de aplicare în tehnică. Acţiunea de dizolvanţi selectivi a amidelor acizilor carboxilici asupra sistemului compus aromatic-parafine este deosebit de accentuată la substanţele din clasa ε-caprolactamelor N-substituite. Pentru aplicabilitate în tehnică ca solvent selectiv în vederea obţinerii compuşilor aromatici s-a dovedit eficient, în special N-metil-ε-caprolactama, manifestînd o mare capacitate de dizolvare, o foarte bună selectivitate, stabilitate tehnică şi chimică, precum şi posibilitatea de variaţie a selectivităţii şi capacităţii de dizolvare prin folosire de solvenţi selectivi. În plus, capacitatea lui de solvent selectiv nu variază în măsură accentuată cu masa moleculară a compusului aromatic. Posibilitatea de a fi obţinut uşor din ε-caprolactamă şi toxicitatea redusă sînt alte avantaje pentru introducerea N-metil-ε-caprolactamă în tehnică, ca solvent selectiv aprotic. Sînt indicate cîteva perspective pentru diferite aplicaţii ale acestui compus.

Wehner, K., Kisan, W. şi Kung, G., Chem. Tech. (Berlin), **27**, nr. 7, iul. 1975, p. 401—405.

Procedeu continuu pentru obţinerea acizilor carboxilici ramificaţi pe baza reacţiei dintre oxidul de carbon şi alchene. În vederea valorificării optime a produselor rezultate din piroliza benzinelor, s-a cercetat un nou procedeu de obţinere a acizilor carboxilici ramificaţi, bazat pe tratarea alchenelor pirolitice cu oxid de carbon. Folosind drept materie primă oligomerii propenei şi izobutenei, prin reacţia acestora cu un gaz de sinteză de compoziţia: 84% CO, 14% H_2, restul CO_2+N_2, s-au obţinut o serie de acizi carboxilici, predominant C_9—C_{13}. Se dă schema instalaţiei de laborator.

Troscsanyi, Z. şi Laky, J., Ropa Uhle, Bratislava nr. 6, iun. 1975, p. 312—318.

Analiza structurală a alchilfenolilor rezultaţi în urma procesului de alchilare a fenolilor cu alchene. O serie de săruri alcaline ale alchilfenolilor sînt utilizate pe scară largă la condiţionarea uleiurilor pentru motoare, avînd o bună stabilitate termică, proprietăţi antioxidante şi valori corespunzătoare ale tensiunii superficiale. Structura alchilfenolilor obţinuţi în urma procesului de alchilare a fenolului cu diferite tipuri de alchene este deosebit de variată. Folosind analiza spectrală şi cromatografia în strat subţire, s-au cercetat structura şi compoziţia alchilfenolilor rezultaţi din alchilarea fenolului cu polipropenă şi tetraizobutenă. Au fost determinate condiţiile optime ale procesului de sinteză, care asigură atingerea unui randament de circa 90% în monoalchilfenoli, avînd substituentul în poziţia para.

Krais, S., Timin, J. A., Bacurova, E. şi Szücs, L., Ropa Uhle-Bratislava, nr. 6, iun. 1975, p. 305—311.

Epoxiacizi şi uleiuri epoxidate. VII. Rolul grupelor electrofile şi epoxidarea legăturii etilenice. Uleiul de sîmburi de struguri, înalt nesaturat şi conţinînd hidroxiacizi, este supus epoxidării în prezenţa acidului sulfuric şi a schimbătorului de ioni Amberlite IR—120. Grupările hidroxilice libere perturbă epoxidarea şi favorizează ruperea ciclului oxiranic. În prezenţa acidului sulfuric, aceste grupări se sulfatează şi catalizează formarea în situ de acid peracetic cu desfacerea de ciclu; fenomenul poate fi evitat prin acetilarea grupelor hidroxilice. Randamente mai bune la epoxidarea uleiului neacetilat se obţin în prezenţa cationiţilor care blochează grupările hidroxilice ce nu mai pot perturba reactivitatea dublei legături etilenice.

Randamentele în ulei epoxidat sînt 46,2% la epoxidarea în prezenţa acidului sulfuric, 80,8%, în prezenţa Amberlitei IR—120, şi 74,4%, la epoxidarea uleiului acetilat în prezenţa acidului sulfuric.

El-Mallach, M. H., şi Et-Shami, S. M., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **101**, nr. 9, iun. 1975, p. 245—248.

LACURI ŞI VOPSELE

Folosirea oxizilor de fier transparenţi drept absorbitori pentru raze ultraviolete. Protecţia unor obiecte şi produse împotriva distrugerii de către raza UV, bazate în energie, prezintă interes crescînd. Acoperirile protective trebuie să răspundă, însă, anumitor cerinţe. În articol se arată importanţa pe care o prezintă oxizii de fier transparenţi, rezistenţi la lumină, intemperii şi migrări, drept pigmenţi care absorb raze UV.
Prin studii comparative asupra pigmenţilor de diferite nuanţe, în domeniul UV şi vizibil, se poate alege pigmentul cel mai adecuat scopului propus.
Rezultatele experimentale sînt prezentate comparativ, sub formă de diagrame, pe baza cărora sînt duse discuţiile.

Finus, F., Farbe Lack, **81**, nr. 7, iul. 1975, p. 604—607.

CHIMIE ANALITICĂ

Bioxizii alchilendifosfinelor-agenţi de extracţie şi complexanţi. Se descrie clasa complexanţilor organofosforici bidentaţi neutrii pe bază de bioxizi ai alchilendifosfinelor, cu proprietăţi deosebite de agenţi de extracţie şi complexanţi. Substanţele se obţin prin sinteză Ambuzov, sinteză Michaelis-Becker, cu utilizarea compuşilor organometalici, pornind de la compuşi organofosforici reactivi etc. Se prezintă utilizarea substanţelor ca agenţi de extracţie pentru acizi şi apă, uraniu (VI), aur (III), bismut (III) etc. precum şi proprietăţile complexante.
Sînt enumeraţi complecşii cu halogenurile metalelor alcaline, cu săruri de cupru şi alte metale. Se discută relaţia între proprietăţi şi structura liganzilor.
Lucrarea are 132 de referinţe bibliografice.

Medved, T. I., Polikarpov, I. M., Bertina, L. E., Kossih, V. G., Indina, K. S. şi Kabacinik, M. I., Usp. Him., **44**, nr. 6, iun. 1975, p. 1003—1027.

Determinarea reserpinei şi rescinaminei în extracte de alcaloizi şi pregătirea lor farmaceutică prin fotometrie cantitativă directă pe cromatograme în strat subţire. Este descris un procedeu de analiză care permite determinarea selectivă şi sensibilă a reserpinei şi rescinaminei în extracte de rauwolfia. Extractele sînt supuse în prealabil unei separări prin cromatografie pe strat subţire. Determinările sînt efectuate direct prin spectroscopie de remisie. Devierile standard relative sînt de circa 2%. Metoda prezintă avantajul că, pe lîngă sensibilitate, nu recurge la procese de dizolvare care ar cauza descompunerea substanţelor.

Hartmann, V. şi Snabel, G., Pharm. Ind., **37**, nr. 6, iun. 1975, p. 451—455.

Stările de valenţă a arsenului şi antimoniului în apa de mare. Se descrie un procedeu pentru determinarea arsenului (III), arsenului (V), antimoniului (III) şi antimoniului (V) prin analiză termică prin activare cu neutroni, metodă adecuată pentru determinarea, în apa de mare, a arsenului şi antimoniului, în stările de valenţă III şi V. Procedeul se bazează pe o separare, imediată după luarea probei, a elementelor respective în starea de valenţă III de cele în stare de valenţă XV, prin extracţie cu cloroform. Extractul este apoi tratat cu acid azotic diluat. În faza apoasă, care conţine elementele în starea de valenţă V, are loc o separare prin cristalizare în tioanilidă, după care se efectuează o iradiere cu flux de neutroni. După iradiere cu neutroni, antimoniul se precipită ca oxinat, iar antimoniul se coprecipită cu hidroxid feric. În continuare, sînt măsurate activităţile ^{76}As şi ^{122}Sb.
Sînt discutate condiţiile de analiză.
Prin această metodă pot fi determinate precis microcantităţi de arsen şi antimoniu în stările lor de valenţe.

Gohda, S., Bull. Chem. Soc. Japan, **48**, nr. 4, apr. 1975, p. 1213—1216.

Spectroscopie de absorbţie atomică. Se discută limitele de detecţie a spectroscopiei de absorbţie atomică cu flacără, comparate cu cele ale tehnicii fără flacără, limite care diferă sensibil de cele indicate de firmele constructoare. Pentru spectrometria de absorbţie atomică fără flacără, limitele absolute determinate experimental (10^{-12}g) sînt Al—570, Ca—40 K—10, Mg—2, Zn—0,2 etc., cele relative fiind (ppb) Al—28, Ca—2, K—2,3, Mg—0,1, Zn—0,007 etc., la o precizie de 1%. În cazul atomizării în flacără, limitele relative sînt (ppb) Al—200, K—40, Mg—1, Ca—20, V—170, Zn—10 etc., la o sensibilitate care variază de la 0,005 la 3 μg/ml. Se prezintă o serie de exemple (determinarea vanadiului în combustibili, a sodiului, a plumbului, a elementelor în uleiuri de uns, a urmelor de elemente în ţiţeiuri, materii prime, produse etc.)

Kögler, S. H., Erdöl Kohle, **28**, nr. 5, mai 1975, p. 232—237.

DIVERSE

Influenţa vitezei de agitare asupra procesului de cristalizare a cuprului electrolitic. Cristalizarea cuprului electrolitic are loc în două etape: *a*) formarea germenilor; *b*) creşterea cristalelor. În decursul procesului de cristalizare electrolitică, viteza acestor procese este influenţată, în primul rînd, de densitatea de curent. Valoarea potenţialului, corespunzător unei anumite densităţi de curent, reprezintă unul dintre factorii fundamentali care determină viteza de formare a germenilor. Dacă electrolitul este supus la agitare, densitatea de curent creşte proporţional cu creşterea vitezei de agitare, provocînd mărirea valorii potenţialului şi, în consecinţă, creşterea vitezei de apariţie a germenilor. Atunci cînd s-au format depuneri de cupru dentritice, mărirea vitezei de agitare duce la obţinerea unor depuneri macrocristaline.

Zembura, Z., Haranczyk, I. şi Glodzinska, W., Rudy Metale Niezelazne, **20**, nr. 5, mai 1975.

Procese fermentative flexibile. S-a realizat o instalaţie de sinteză fermentativă cu caracter flexibil, putînd realiza în acelaşi echipament o întreagă gamă de produse. Reactorul microbiotic primar este de 10 000 l, din oţel inoxidabil tip 316, prevăzut cu agitare (etanşare sterilizabilă, 160 rpm) intensă, cu cinci discuri-turbine cu pînă la opt palete fiecare. Instalaţia mai include o linie de alimentare cu aer sterilizat, fermentoare primare, sisteme de răcire/încălzire, tratare a apei, recipienţi de stocare, centrifuge etc. Instalaţia poate lucra în şarje sau continuu. Flexibilitatea instalaţiei este demonstrată pe exemplul biosintezei dextranazei, enzimă cu multiple utilizări industriale (în obţinerea de înlocuitori de plasmă, în medicamente de uz uman şi veterinar). Se mai citează biosinteza altor enzime (glicerinkinaza etc), proteine unicelulare din petrol, celuloză sau alcooli, biosinteza acidului citric, aminoacizilor, ca şi transformări de substrat (naftalină la acid salicilic, conversii de steroizi).

Isenberg, D. L., Chem. Engng., **82**, nr. 10, mai 1975, p. 56—58.

INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE
OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ • REVISTA DE CHIMIE
Calea Plevnei 139, telefon 49.22.60, CP 2010, Bucureşti, Sectorul VII

Editor şi Administrator: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 41 04 80 sau 23 91 19; cont virament 30.14.5.03.40. BN R.S.R., filiala sectorului 1; abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii; în vînzare la librăriile din ţară; preţul unui exemplar: 8 lei. Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/5949/1974.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Idex 4 4304

PROTECȚIE SIGURĂ...

Produse de calitate superioară, durabile,

emailuri alchidice

luciu frumos, remarcabilă aderență

Emailurile Evergloss, cu uscare la aer și cuptor; rezistente la coroziune, intemperii și climat tropical

Emailurile Syntopal, cu uscare la aer, rezistente la intemperii

Email gri pentru radiatoare, cu uscare la aer; se aplică prin imersie și prezintă o bună rezistență la intemperii

Emailurile pentru construcții, cu uscare rapidă. Prezintă o bună capacitate de întindere și o ușoară tixotropie; se evită formarea de "perdele" pe suprafețe verticale

Emailuri cu uscare la cuptor; rezistente la climat tropical și la intemperii

Emailuri pentru PFL, cu uscare la cuptor; rezistente la lovire și zgîriere

Emailul și grundul negru, cu uscare la cuptor; se aplică în cîmp electrostatic

Emailuri cu uscare la cuptor; rezistente la produse chimice și la intemperii

Emailuri cu uscare la cuptor, rezistente la intemperii

nformații
i
sistență tehnică:

NTRUL DE CERCETĂRI PENTRU PROTECȚII ANTICOROZIVE, LACURI ȘI VOPSELE * BUCUREȘTI • Bd. ION ȘULEA 309 • tel: 43.34.75 43.01.20

POLICOLOR * INTREPRINDERE DE LACURI ȘI VOPSELE * * *
• BUCUREȘTI • Bd. Ion Șulea, 309

NTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI * *
• BUCUREȘTI • Bd. Ion Șulea, 246

INDUSTRIAL CENTRAL FOR CHEMICAL FERTILIZERS

CRAIOVA — ROMANIA

PRODUCES AND DELIVERS

COMPRESSED AND CONDENSED GAS

- liquid and compressed oxygen
- liquid and compressed nitrogen
- liquid carbon dioxide
- liquid sulphur dioxide
- argon

ACIDS

nitric acid, technical synthetic acetic acid, sulphonic benzene acid, hexasilicofluoric acid, zootechnical nicotinic acid, vitriolic acid, vitriol oil, battery oil, sulpho nitric acids

BASES

liquid ammonia, ammonia solution 25%

SALTS

technical ammonium nitrate, sodium nitrate — technical and food grade, technical sodium nitrite, zinc nitrate, ammonium bicarbonate — technical and food grade, lean materials, diammonium phosphate, disodic phosphate, monopotassium phosphate, trisodium phosphate, potassium and sodium pyrosulphites; ammonium, sodium and hydrazine sulphates ; sodium sulphite ; aluminium fluoride, sodium silicofluoride, sodium hexametaphosphate ; neutral sodium pyrophosphate ; degreasing and phosphating salt ; superphosphate for the food industry

PLASTICS AND SYNTHETIC RESINS

aminoplast ; celluloid, bakelite, fenocord ; fenoplast C ; fugolag, novolac, polyvinyl acetate, plastified and non plastified assortments, polyvinyl alcohol ; resol ; phenol-formaldehyde adhesives ; urea-formaldehyde adhesives ; furan resins and hardeners, phenol resins ; plastified phenol-formaldehyde resin ; highly acid and highly basic ion exchangers, slightly acid ion exchangers.

MINERAL FERTILIZERS

ammonium nitrate ; calcium ammonium nitrate; complex liquid fertilizers ; dressed fertilizers, organo-mineral fertilizers, complex granulated fertilizers, calcium ammonium nitrate, ordinary and concentrated superphosphate ; urea

PIGMENTS

ultramarine blue, zinc oxide

PRODUCTS FOR THE ORGANIC SYNTHESIS INDUSTRY

vinyl acetate monomer, acetic and formic aldehyde, aniline, benzene nitrocompounds : metadinitrobenzene, mono nitroethylenebenzene, nitrobenzene ; toluene nitrocompounds : o-nitrotoluene, p-nitrotoluene, dinitrotoluene ; α-nitronaphthalene ; nitrocellulose ; nitroglycerine ; hexamethylenetetramine, hydrazine hydrate, phenol

PRODUCTS FOR THE PHARMACEUTIC INDUSTRY

pharmaceutical nicotinic acid, isonicotinic acid, alpha-picolin, methyl-ethyl-pyridine, paraldehyde, technical urea.

CATALYSTS

for ammonia synthesis, carbon oxide conversion, methan conversion, gas desulphurization, sulphur dioxide oxidation, vinyl acetate synthesis, crotonaldehyde hydrogenation, petroleum products hydrofining, hydrodesulphurization of petroleum distilates, ethylene oxidation.

VARIOUS PRODUCTS

phosphatic emulsifiers for molten cheese; impermeabilizing agents and quick « calora » cement hardeners, thermorigid pressed articles, nitrox 14 — insecticide, sodium hydroxy methan sulphinate — textile aid ; blasting powders.

ORGANIC SOLVENTS

butyl and methyle acetates; synthesis methanol; technical synthesis *n* — butanol

PHOTOSENSITIVE MATERIALS

photo paper

The products are exported by
DANUBIANA
Splaiul Independenței, 202
Telephone : 495010 ; 495060
Telex : 0111748 ; 0111489
BUCHAREST — ROMANIA

COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAŞ

Telefon: * 11520 • Telex: 012282

produce şi livrează:

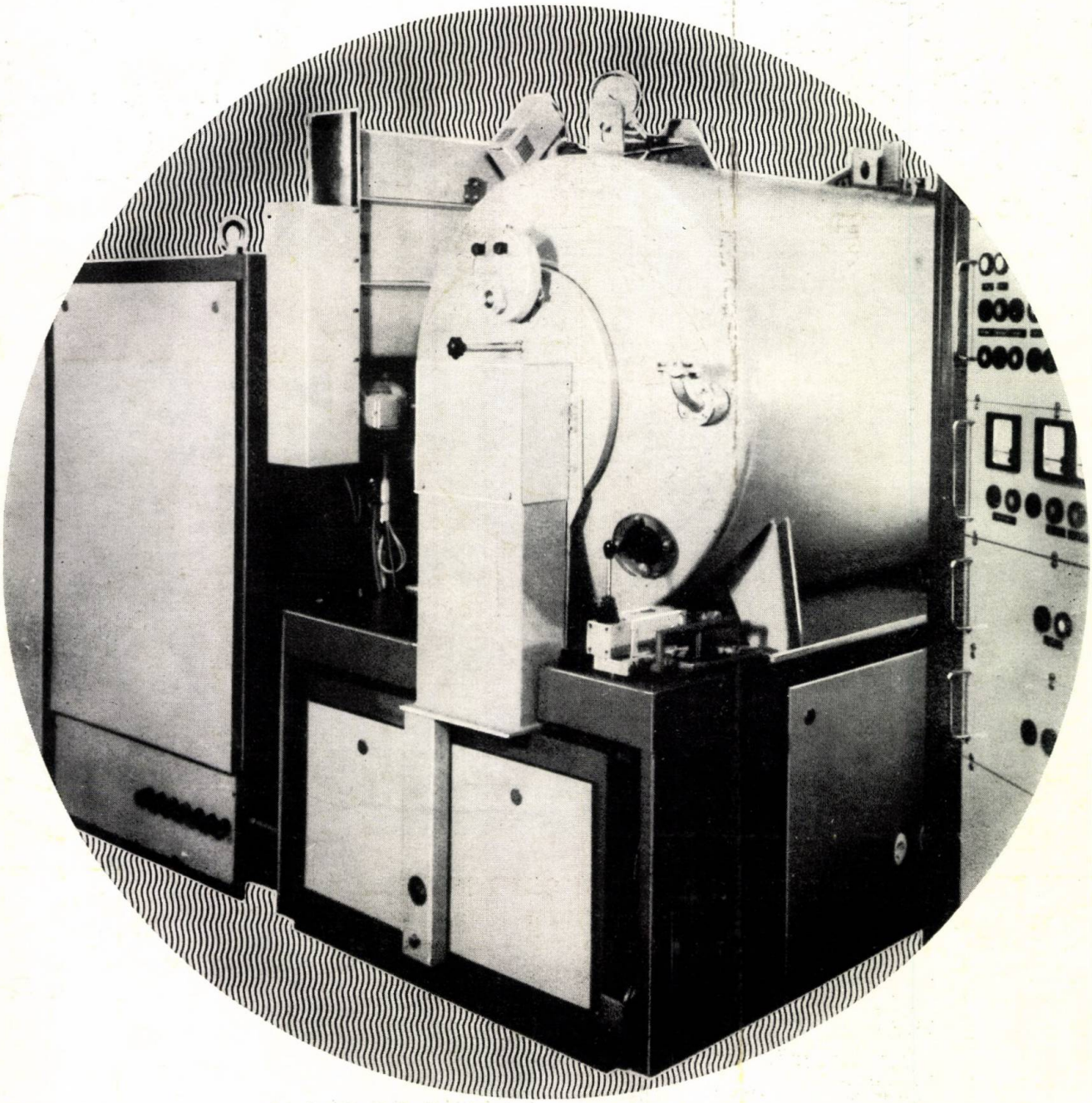
Amoniac soluţie
Amoniac comprimat 99,8%
Acid azotic diluat 50%
Acid azotic concentrat 98%
Azotat de amoniu îngrăşământ
Azotat de amoniu pentru explozivi
Îngrăşăminte cu microelemente
Nitrocalcar 22—28% N.
Calciu amoniu nitrat 27—30% N.
Sulfat de amoniu
Azot lichid
Oxigen tehnic
Oxigen medicinal
Azotat de sodiu
Azotit de sodiu
Azotat de zinc
Azotat de potasiu
Bioxid de carbon tehnic
Dinitroclorbenzen
Paranitroclorbenzen
Paranitrotoluen
Nitrobenzen
Alfanitronaftalină
Metadinitrobenzen
Dinitrotoluen
Mononitroetilbenzen
Ortonitrotoluen
Eutectic
Anilină
Bachelită/diferite culori/: praf, granulată
Bachelită cu cauciuc
Bachelită cu palatinol
Bachelită E.V.,E.C., T.
Rezorcină — tehnică şi farmaceutică
F.F.F. — liant pentru turnătorii
F.A.F.2 — praf presare
Fenocord
Răşină P.F.L.; procedeu umed, procedeu uscat
Răşină frigofen pentru rigidizat
Răşină plasten
Răşină S.A., S.R.
Feneplac adeziv
Novolac solid
Novolac alcoolic
Lac de bachelită
Chit pentru becuri
Fenoplast C
Întăritor F
Grafoplast
Aminoplast/diferite culori/: praf, granulat
Fenol
Acid benzensulfonic
Sulfit de sodiu deşeu şi tehnic
Nifox 14 — insectofungicid
Acid sulfuric rezidual
Explozivi minieri cu nitroglicerină: gelatinoşi, pulverulenţi, de siguranţă
Explozivi minieri pe bază de azotat de amoniu
Fitil F.A. 1
Calcra — accelerator de priză rapidă a cimenturilor; soluţie solidă
Dinofan 14 — ierbicid selectiv
Dibutox — ierbicid selectiv
Nitrofan /treflan/ — ierbicid
Aretit — ierbicid
Treflan — ierbicid
Detocord
Hexacord
Acid fluorhidric
Freon 12 şi 22
Noraflon /teflon/
Hexogen
Pentrită
T.N.T. — pulbere fină
Pulberi negre pentru sondă şi mină
Etilceluloză
Pentaeritritol
D.F.A.
Celuloid /diferite culori şi grosimi/: transparent, translucid, opac, placa

execută:

Piese presate din bachelită pentru uz industrial şi piese de schimb turnate din fontă silicioasă

F.F.F. 420

Fin ca o adiere



Efecte asemănătoare aurului și argintului înfrumusețează produsele industriei de ceasuri și bijuterii. Acestea rezultă printr-o aplicare foarte fină a metalelor prețioase. De asemenea, elementele de construcție electrotehnică și electronică sînt îmbinate prin aplicarea unor straturi cu o bună conductibilitate electrică, dielectrică și magnetică.

INSTALAȚIILE DE ABURIRE VERTICALĂ ȘI ÎN VID rezolvă aceste probleme, cu eficiență ridicată.
Un astfel de strat poate acoperi și elementele de construcție optică. Se obțin rezultate deosebite în producția de serie a reflectoarelor pentru faruri în industria autovehiculelor.

VEB HOCHVAKUUM DRESDEN MAI LIVREAZĂ:

Instalații de uscare prin congelare pentru conservarea produselor sensibile la temperatură, precum și instalații pentru tehnica vidului. pompe de vid și aparate de măsură.

Informații pentru export:
Ambasada R.D. Germane în R.S. România
Secția Comercială/TKB Invest Export
București 59
Str. Compozitorilor 30, Sc. A.

Exportator:
INVEST EXPORT
Întreprindere de comerț exterior a R.D. Germane
108 Berlin Str. Johannes-Dieckmann 7—9
Telegrame: DIAINVESTA Telex: 01 12 695
diaie dd

PUBLICOM

INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE

IPROCHIM

INSTITUTUL DE PROIECTĂRI TEHNOLOGICE PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ

O activitate complexă de proiectare a celor mai moderne tehnologii din industria chimică românească și pentru export

PRODUSE ORGANICE CLORURATE
★
INSECTOFUNGICIDE
★
PRODUSE ORGANOFOSFORICE

MEDICAMENTE DE UZ UMAN ȘI VETERINAR
- tuberculostatice
- antipiretice
- antibiotice
- sulfamide
- vitamine
- biostimulatori

INSTALAȚII DE CONDIȚIONARE A MEDICAMENTELOR
★
PRODUSE COSMETICE

FIRE ȘI FIBRE POLIAMIDICE
FIRE PENTRU REȚELE CORD
FIRE POLIAMIDICE TEXTURATE PENTRU COVOARE
FIBRE POLINITRILACRILICE
FIRE ȘI FIBRE POLIESTERICE
FIBRE POLIPROPILENICE
FIRE ȘI FIBRE CELULOZICE
★
FOLII POLIESTERICE
CELOFAN
CAPROLACTAMĂ

LACURI
VOPSELE
COLORANȚI
CERNELURI
★
RĂȘINI SINTETICE
★
ADEZIVI
★
POLIESTERI
PRODUSE EPOXI
POLIMERI PENTRU PIELE SINTETICĂ

ANVELOPE
ARTICOLE TEHNICE DIN CAUCIUC
PRODUSE PRELUCRATE DIN MATERIALE PLASTICE

EPURĂRI DE APE REZIDUALE
CAPTAREA SO_2 DIN GAZE DILUATE
CAPTAREA ȘI VALORIFICAREA GAZELOR CU FLUOR DIN INDUSTRIA DE ÎNGRĂȘĂMINTE
DIMINUAREA EMISIUNILOR DE NO_x DIN INSTALAȚIILE DE ACID AZOTIC

iprochim

SODĂ AMONIACALĂ
SILICAT DE SODIU
SĂRURI DE BARIU ȘI BOR
PIGMENȚI ANORGANICI
CARBURĂ DE SODIU
HIDROXID DE SODIU
CLOR, ACID CLORHIDRIC
SULFIȚI, SULFAȚI
FOSFAȚI TEHNICI
FOSFAT DE CALCIU FURAJER

AZOTAT DE AMONIU
NITROCALCAR, UREE
ÎNGRĂȘĂMINTE COMPLEXE
FOSFAT DE DIAMONIU
SUPERFOSFAT SIMPLU GRANULAT
SUPERFOSFAT TRIPLU GRANULAT
AMONIAC
ACID AZOTIC
ACID SULFURIC
ACID FOSFORIC
SO_2 LICHID

AMINE
DETERGENȚI
ALCOOLI
ACIZI GRAȘI
CLEI DE OASE ȘI GELATINĂ
AUXILIARI TEXTILI PENTRU PIELĂRIE ȘI CAUCIUC
FURFUROL
INTERMEDIARI ANTIOXIDANȚI

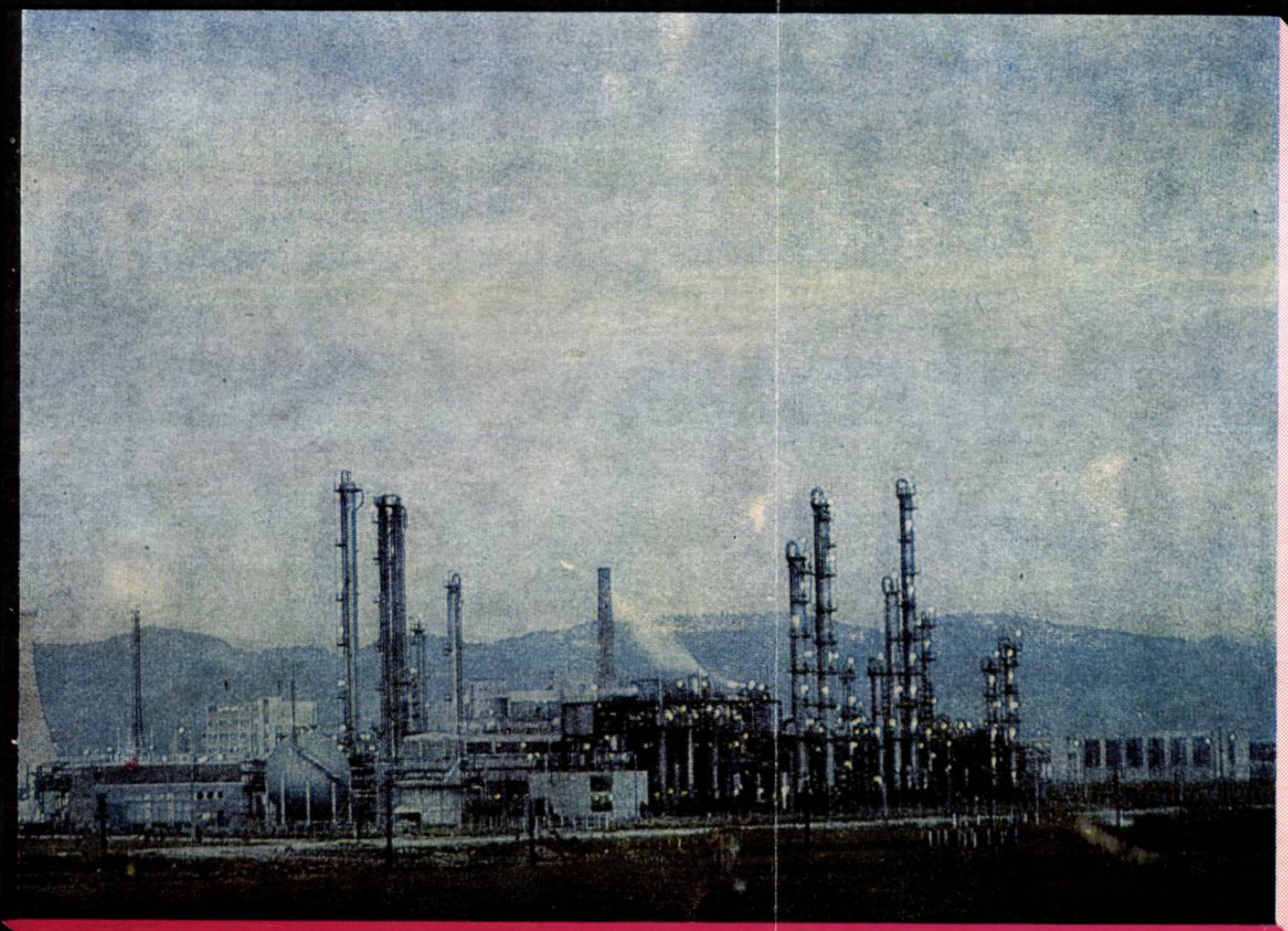
BUCUREȘTI — ROMÂNIA
Bd. Republicii nr. 32
Telefon: 13.70.80, 16.05.10
Telex: 11.741

engineering
iprochim
ROMANIA

INDUSTRIAL CENTRAL FOR INORGANIC PRODUCTS

RÎMNICU VÎLCEA

ROMANIA



The products of the INDUSTRIAL CENTRAL FOR INORGANIC PRODUCTS RÎMNICU VÎLCEA are exported through:

Produces and delivers:

ORGANIC INTERMEDIATES AND SOLVENTS

Perchloroethylene
Carbon tetrachloride
Isobutanol (isobuthyl alcohol)
Octanol (2-ethyl-hexanol)

CERAMIC PRODUCTS

Stoneware tiles
Raschig rings
Recipients and pipes from anti-acid sandstone

PLASTICS

Polyvinyl chloride, powder, OLTVIL® and ROSEVIL®, suspension and emulsion types:
— dry-blend (K-value 60, 64, 67, 70 and 72)
— compact (K-value 60, 64, 68 and 70)

INORGANIC CHEMICALS

Solid caustic soda, ammoniacal and electrolytic, superior and first qualities (98 and 96%)
Caustic soda solution (40, 45 and 50%)
Soda ash, light and heavy, extra and superior (99 and 98%)
Sodium dichromate
Sodium bicarbonate, pharmaceutical and food grade
Aluminium chloride, anhydrous
Aluminium sulphate
Calcium carbide
Lime chloride
Ferric chloride, aqueous solution
Silicagel, microporous
Chlorine, liquid (99,7%)
Hydrochloric acid, first and second quality (32 and 31%)
Magnesium carbonate, light
Magnesium oxide
Zinc oxide
Soften sulphate
Fungicide powder sulphate
Barium hydroxide
Barium chloride
Barium polysulphide
Barium carbonate
Barium sulphate
Barium nitrate

CHIMIMPORTEXPORT—Foreign Trade State Company BUCHAREST—ROMANIA
10, Republicii Bvd., P.O.B. 525; Telephone: 16.06.36; Telex: 011184 and 011185
Cables: CHIMIMPORTEXPORT — Bucharest

tigru

The domestic soap assortments satisfy the housewives all exigencies

two lions

STELA STELA

stela

„Stela" — Enterprise for Soaps — 54, Şos. Colentina,
Telephone: 350366 Telex: 11711 issbr Bucharest—Romania
Industrial Central for Drugs, Cosmetics, Paints and Varnishes
Bucharest, 246 Ion Şulea Bvd.

Industrial Central for Medicines, Cosmetics, Dyestuffs and Lacquers Bucharest-Romania

THE ROMANIAN COSMETICS INDUSTRY

*

produces by
the enterprises

MIRAJ · Bucharest

FARMEC · Cluj-Napoca

NIVEA · Braşov

a large assortment of

*

ORIGINAL COSMETICS

GEROVITAL H_3
PELL-AMAR
PELOX
· eye and face creams
tonic lotions
· hydrating creams and
emulsions for complexion
· hair lotions
shampoos
· bath foamings

*

OTHER COSMETIC PRODUCTS

lotions and emulsions · face and hand creams
powders · make-up products · shampoos
hair colours · deodorizers
dental pastes · shaving creams

PERFUMERY PRODUC

· Cologne wa
· toilet wa
· perfum

Exporter CHIMIMPORTEXPORT 10, Republicii Rvd; P.O.B. 525, Telex: 011184 and 011185
Telephone: 16 06 36, Cables: CHIMIMPORTEXPORT Bucharest – Romania

1446 E1996.
REFERÁLVA
R

revista de chimie

* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

decembrie 1975
12
vol. 26 * pag. 981-1068

* INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETARI CHIMICE * BUCURESTI-ROMANIA *

ROMANIAN MEDICINES

PHARMACEUTICAL SUBSTANCES

Alkaloids from Belladonna, Analgesics, antipyretics, antirheumatics

Anaesthetics, Anti-atherogenic substances, Fermentation antibiotics, Semi-synthesis antibiotics,

Antidiabetic substances, Digitalic glycosides, Bacteriostatic sulphamides, Diuretic sulphamides,

Tranquillizers, Tuberculostatics, Vitamins,

PHARMACEUTICAL SPECIALITIES

Antibiotics, Sulphamides, Tuberculostatics, Fungicides,

Antitricomonal drugs, Antidiabetic drugs, Antehypophysal and thyroidal hormones,

Enzymes, Vitamins, Hypocholesterolemia-inducing drugs, Anorexic drugs,
Anti-allergic and calcium therapy, Tonics, trophics, reconstituents,
Anti-Parkinson drugs, Tranquillizers, Analgesics, antipyretics, antirheumatics,

Parasympathicolytics-spasmolytics, Local anaesthetics, Anti-tussive drugs, Cardiotonics, Anti-anaemic drugs,

Anticoagulants, Diuretics, Digestive enzymes Intestinal antiseptics, Choleretics,

ORIGINAL ROMANIAN DRUGS

Gerovital H_3 ®, Aslavital ®, ETO®,

Folcisteina U®, Gastrofibran ®,

Pelox, Microtablets for antibiograms,

Boicil forte, Strevital.

INDUSTRIAL CENTRAL FOR DRUGS, COSMETICS, DYESTUFFS AND LACQUERS

246, Ion Şulea Bvd. BUCHAREST–ROMANIA

ABONAȚI-VĂ PE ANUL 1976

LA PUBLICAȚIILE

INSTITUTULUI CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE

revista de chimie

*

materiale plastice

Destinate atît specialiștilor din sectorul cercetării cît și celor care lucrează nemijlocit în producție, revistele noastre, singurele publicații de acest gen din țară, vor publica pe mai departe studii și comunicări privind cercetarea științifică românească în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producție și eficiența acesteia, teme de inginerie chimică și de utilaje precum și o gamă bogată și diversă de informații referitoare la evoluția chimiei pe plan mondial.

ABONAMENTE LA:

I.P.A.C. — Redacția, București, str. Bosianu nr. 27 — 29, sector 5, telefon: 41 04 80, cont virament 30 14 5 03 40 B.N.R.S.R., filiala sectorului 1

MŰSZAKI KÖNYVTÁR ES DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT ORSZÁGOS

revista de chimie

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

- chimie
- inginerie chimică
- utilaj chimic

decembrie 1975
12
vol. 26 • pag. 981–1068

I. MUJA, GH. ANDREESCU, M. CORCIOVEI, şi R. FRĂŢILOIU
Cinetica şi termodinamica unor reacţii Diels-Alder. II. Studiul cinetic al reacţiei de dimerizare a ciclopentadienei şi al reacţiilor de codimerizare ciclopentadienă-izopren 981

GH. ZUCHI, şi AL. MAVRODIN
Sinteze şi cercetări asupra unor noi derivaţi ai acizilor aminoalchilfosfonici şi arilazofosfonici de interes farmaceutic 986

S. JURUBIŢĂ şi M. MARICA
Izolarea şi dozarea unor intermediari de tip steroid obţinuţi prin hidroxilare şi dehidrogenare microbiologică 991

L. STĂNESCU, E. C. FRUNZĂ, M. COHN, L. WAGNER şi R. PETCOV
Contribuţii la reducerea unor derivaţi sulfocloruraţi ai ftalocianinei de cupru 993

A. ARADI, J. ÁDÁM şi B. VARGA
Proprietăţi fizice ale aluminei industriale 997

C. CALISTRU, I. SIMINICEANU, C. HAGIU şi C. PETRILĂ
Stabilirea bilanţurilor în procesul obţinerii gazului brut pentru sinteza amoniacului. II. Procesul de reformare a metanului treapta a II-a 1003

E. DANCIU şi EM. A. BRATU
Echilibrul lichid-vapori. VII. Date experimentale şi corelarea lor la sistemul propenoxid–aldehidă propionică–acetonă în condiţii izobare 1007

O. IORDACHE, şi A. ZAHARIA
Sedimentarea frînată 1014

N. SDRULA şi D. SĂNDULESCU
Introducere în tehnologia proceselor de membrană 1018

C. IORDACHE, R. PAUL şi R. MIHAIL
Utilizarea metodei colocaţiei ortogonale în modelarea matematică a reactoarelor catalitice cu strat fix 1024

M. RENERT, I. OLTEANU, I. POPESCU şi R. I. IATAN
Asupra condiţiilor tehnice de execuţie a utilajelor tehnologice chimice tipizate 1029

E. VASILESCU şi O. IOACHIMESCU
Influenţa ionilor de halogenuri asupra cineticii dizolvării anodice a fierului în soluţii apoase 1034

GH. CIUHANDU, C. NENIU şi S. LUŢĂ
Determinarea urmelor de oxid de carbon în hidrogen 1038

C. MANOLIU, B. TOMI şi E. BULAC
Determinarea oxizilor de titan şi aluminiu în amestec prin spectrofotometrie de absorbţie atomică, folosind flacără de protoxid de azot–acetilenă 1043

N. CIUREANU şi E. GRUNICHEVICI
Metoda coulometrică pentru determinarea compoziţiei aliajelor obţinute prin electroliză 1047

A. WOHL, E. GHEORGHIU, şi M. COHN
Îndepărtarea cărbunelui din minereuri înainte de dezagregarea lor 1050

G. E. BAIULESCU, şi V. V. COŞOFREŢ
Un nou electrod-membrană Cu^{2+}-selectiv în stare lichidă 1051

Noutăţi pe meridiane 1057 ● Din ţările socialiste 1064 ● Cronică 996, 1055, 1056 ● Documentare 1065 ● Recenzii 992, 1017, 1023, 1049 ● Brevete 985, 1002, 1028, 1042 ● Index alfabetic pe autori pe anul 1975 ● Index alfabetic pe materii şi noţiuni pe anul 1975

Cu prilejul Anului Nou 1976, adresăm cititorilor şi colaboratorilor revistei noastre cele mai sincere urări de sănătate, fericire şi noi succese în activitate

LA MULŢI ANI!

COPERTA: Combinatul de îngrăşăminte chimice – Slobozia. Vedere parţială.

CONTENTS

I. MUJA, Gh. ANDREESCU, M. CORCIOVEI, R. FRĂŢILOIU,
Kinetic and Thermodynamic of Some Diels-Alder Reactions. II. The Kinetics of the Dimerization of Cyclopentadiene and of the Cyclopentadiene-Isoprene Codimerization Reactions 981

GH. ZUCHI, AL. MAVRODIN
Synthesis and Research concerning Some New Derivates of the Aminoalkylphosphonic and Arylasophosphonic Acids of Pharmaceutical Interest 986

S. JURUBIŢĂ, M. MARICA
Isolation and Assay of Some Steroidical Intermediates Obtained via Microbiological Hydroxilation and Dehydrogenation 991

L. STĂNESCU, E. FRUNZĂ, M. COHN, L. WAGNER, R. PETCOV
Contribution to the Reduction of Some Sulphochlorinated Derivates of Copper Phtalocyanine 993

A. ARADI, J. ADAM, B. VARGA
Physical Properties of the Industrial Alumina 997

C. CALISTRU, I. SIMINICEANU, C. HAGIU, C. PETRILĂ
The Working Out of Balances in the Obtention of Raw Gas for Ammonia Synthesis. II. The Methane Reforming Process Gradient II 1003

E. DANCIU, EM. A. BRATU
The Liquid-Vapour Equilibrium. VII. The Experimental Data and Their Correlation with the Propenoxide-Propionic Aldehyde-Acetone System under Isolation Conditions 1007

O. IORDACHE, A. ZAHARIA
The Hindered Settling 1014

N. SDRULA, D. SĂNDULESCU
Introduction into the Membrane Process Technology 1018

C. IORDACHE, R. PAUL, R. MIHAIL
The Utilization of the Orthogonal Collocation Method for Solving the Mathematical Model for Catalytic Packed-Red Reactors 1024

M. RENERT, I. OLTEANU, I. POPESCU, R. I. IATAN
Concerning the Technical and Execution Conditions of the Typified Chemical Technological Equipment 1029

E. VASILESCU, O. IOACHIMESCU
The Influence of Halide Ions on the Kinetics of the Anodic Dissolution of Iron in Aqueous Solutions 1034

GH. CIUHANDU, C. NENIU, S. LUŢĂ
The Determination of Carbon Oxide Traces in Hydrogen 1038

C. MANOLIU, B. TOMI, E. BULAC
The Determination of Mixed Titanium and Aluminium Oxides by Atomic Absorption Spectrophotometry Using Nitrogen Protoxide-Acetylene Flame 1043

N. CIUREANU, E. GRUNICHEVICI
The Coulometric Method for Determining the Composition of Alloys Obtained by Electrolysis 1047

A. WOHL, E. GHEORGHIU, M. COHN
The Removing of Coal from Ores before Their Weathering 1050

G. E. BAIULESCU, V. V. COŞOFREŢ
A New Membrane-Electrode Cu^{2+}-Selective in Liquid State 1051

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to: Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010

СОДЕРЖАНИЕ

И. МУЖА, Г. АНДРЕЕСКУ, М. КОРЧОВЕЙ, Р. ФРЭЦИЛОЮ
Кинетика и термодинамика некоторых реакци. Дильз-Алдера. II. Кинетика реакций димеризации иклопентадиена и содимеризации циклопентадиена с изопреном. 981

Г. ЗУКИ, АЛ. МАВРОДИН
Обобщения и исследования в связи с новыми производными аминоалкилфосфониевой и арилазофосфониевой кислот фармацевтического значения 986

С. ЖУРУБИЦЭ, М. МАРИКА
Выделение и определение некоторых стероидных промежуточных производных, полученных гидроксилацией и микробиологической дегидрогенацией 991

Л. СТЭНЕСКУ, Е. ФРУНЗЭ, М. КОН, Л. ВАГНЕР, Р. ПЕТКОВ
Новые данные в связи с восстановлением сульфохлорированных производных фтало-цианина 993

А. АРАДИ, Ж. АДАМ, Б. ВАРГА
Физические свойства технического глино-зема 997

К. КАЛИСТРУ, И. СИМИНИЧАНУ, К. ХАДЖИУ, К. ПЕТР
Установление процессных балансов при получен. сырьевого газа для синтеза аммиака. II. Процесс реформинга метана, вторая ступень. 1003

Е. ДАНЧУ, ЕМ. А. БРАТУ
Паро-жидкостное равновесие. VII. Экспериментальные данные и их корреляция с системой пропеноксид-пропиональдегид-ацетон в условиях изоляции 1007

О. ЙОРДАКЕ, А. ЗАХАРИЯ
Заторможенное осаждение 1014

Н. СДРУЛЭ, Д. СЭНДУЛЕСКУ
Введение в технологию мембранных процессов 1018

К. ЙОРДАКЕ, Р. ПАУЛ, Р. МИХАИЛ
Применение метода ортогональной коллокации в математическом модеоллировании каталитических реакторов в неподвижном слое 1024

М. РЕНЕРТ, И. ОЛТЯНУ, И. ПОПЕСКУ, Р. И. ЯТАН
О технических условиях в изготовлении типизированного химико-технологического оборудования 1029

Е. ВАСИЛЕСКУ, О. ИОАКИМЕСКУ
Влияние галидных ионов на кинетику анодного растворения железа в водных растворах 1034

Г. ЧУХАНДУ, К. НЕНИУ, С. ЛУЦЭ
Определение следов окиси углерода в водороде 1038

К. МАНОЛИУ, Б. ТОМИ, Е. БУЛАК
Атомно-абсорбционное спектрофотометрическое определение титана и алюминия в смеси при помощи протоксдазотного-ацетиленового пламени 1043

Н. ЧУРЯНУ, Е. ГРУНИКЕВИЧ
Кулометрический метод определения состава сплавов полученных электролитическим путем 1047

А. ВОЛЬ, Е. ГЕОРГИУ, М. КОН
Удаление углерода из руд до дезагрегации 1050

Г. Е. БАЮЛЕСКУ, В. В. КОШОФРЕЦ
Новый мембранный электрод Cu^{2+}-селективный в жидком состоянии 1051

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010

INHALT

I. MUJA, GH. ANDREESCU, M. CORCIOVEI, R. FRĂŢILOIU
Betrachtungen einiger Diels-Alder Reaktionen vom kinetischen und thermodynamischen Standpunkt. II. Kinetik der Dimerisationsreaktion des Cyklopenthadiens und der Kodimerisationsreaktionen des Cyklopenthadien-Isoprens 981

GH. ZUCHI, AL. MAVRODIN
Synthesen und Untersuchungen neuer Derivate der Aminoalkylphosphon – und Arylazophosphonsäure, von pharmazeutischer Interesse 986

S. JURUBIŢĂ, M. MARICA
Isolierung und Bestimmung einiger mittels mikrobiologischer Hydroxylierung und Dehydrierung gewonnenen Zwischenprodukte Steroiden-Typs 991

L. STĂNESCU, E. FRUNZĂ, M. COHN, L. WAGNER, R. PETCOV
Beiträge zur Reduktion einiger schwefelchlorierten Derivate des Kupferphthalzyanids 993

A. ARADI, J. ADAM, B. VARGA
Physikalische Eigenschaften des industriellen Aluminiumoxyds 997

C. CALISTRU, I. SIMINICEANU, C. HAGIU, C. PETRILĂ
Festlegung der Bilanzen in Gewinnungsprozess des Rohgases für die Ammoniaksynthese. II. Reformierungsprozess des Erdgases, II. Stufe 1003

E. DANCIU, EM. A. BRATU
Flüssig-Dampf-Gleichgewicht. VII. Experimentaldaten und deren Korrelation zum System Propenoxyd-Propionaldehyd-Azeton in isobaren Bedingungen 1007

O. IORDACHE, A. ZAHARIA
Gebremste Sedimentation 1014

N. SDRULA, D. SĂNDULESCU
Einführung in die Technologie der Membranprozesse 1018

C. IORDACHE, R. PAUL, R. MIHAIL
Anwendung der ortogonalen Kolokationsmethode in der mathematischer Modellierung der katalytischen Reaktoren mit stabiler Schicht 1024

M. RENERT, I. OLTEANU, I. POPESCU, R. I. IATAN
Über die technischen Ausführungsbedingungen der typisierten technologischen Chemieausrüstungen 1029

E. VASILESCU, O. IOACHIMESCU
Einfluss der Halogenionen auf die Kinetik der anodischen Auflösung des Eisens in wässrigen Lösungen 1034

GH. CIUHANDU, C. NENIU, S. LUŢĂ
Bestimmung der Kohlenoxydspuren im Wasserstoff 1038

C. MANOLIU, B. TOMI, E. BULAC
Bestimmung der Titan- und Aluminiumoxyde im Gemisch, mittels atomarer Absorbtionsspektrophotometrie, durch Verwendung der Stickstoff-Protoxyd-Azetylenflamme 1043

N. CIUREANU, E. GRUNICHEVICI
Kulometrisches Verfahren zur Bestimmung der Zusammensetzung der durch Elektrolyse gewonnenen Legierungen 1047

A. WOHL, E. GHEORGHIU, M. COHN
Entfernung der Kohle aus Erzen vor deren Zersetzung 1050

G. E. BAIULESCU, V. V. COŞOFREŢ
Eine neue selektive Membran-Elektrode Cu^{2+} in flüssigem Zustand 1051

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Bucureşti, C.P. 2010

SOMMAIRE

I. MUJA, Gh. ANDREESCU, M. CORCIOVEI, R. FRĂŢILOIU,
Cinétiques et thermodynamiques de certaines réactions Diels-Alder. II. Cinétique sur la réaction de dimérisation du cyclopentadiène et sur les réactions de codimérisation cyclopentadiène-isoprène 981

GH. ZUCHI, AL. MAVRODIN
Synthèses et recherches sur certains dérivés des acides aminoalkylphosfoniques et arylazophosphoniques d'intérêt pharmacodynamique 986

S. JURUBIŢĂ, M. MARICA
Isolation et dosage de quelques intermédiaires du type stéroïde obtenus par hydrogénation et dehydrogénation microbiologique 991

L. STĂNESCU, E. FRUNZĂ, M. COHN, L. WAGNER, R. PETCOV
Contributions à la réduction de certains dérivés sulfochlorurés de la phtalocyanine de cuivre 993

A. ARADI, J. ÁDÁM, B. VARGA
Propriétés physiques de l'alumine industrielle 997

C. CALISTRU, I. SIM NICEANU, C. HAGIU, C. PETRILĂ
L'élaboration des bilans dans le processus d'obtention du gaz brut pour la synthèse de l'ammoniac. II. Le processus de reforming du méthane, II-ème degré 1003

E. DANCIU, EM. A. BRATU
L'équilibre liquide-vapeurs. VII. Données expérimentales et leur corrélation au système propènoxyde-aldéhyde propionique-acétone dans des conditions isobares 1007

O. IORDACHE, A. ZAHARIA
La sédimentation freinée 1014

N. SDRULA, D. SĂNDULESCU
Introduction dans la technologie des processus de membrane 1018

C. IORDACHE, R. PAUL R. MIHAIL,
Utilisation de la méthode de la collocation orthogonale dans le modelage mathématique des réacteurs catalytiques à couche fixe 1024

M. RENERT, I. OLTEANU, I. POPESCU, R. I. IATAN
Au sujet des conditions techniques d'exécution des outillages technologiques chimiques typisés 1029

E. VASILESCU, O. IOACHIMESCU
L'influence des ions d'halogénures sur la cinétique de la dissolution anodique du fer en solutions aqueuses 1034

GH. CIUHANDU, C. NENIU, S. LUŢĂ
La détermination des traces d'oxyde de carbone dans l'hydrogène 1038

C. MANOLIU, B. TOMI, E. BULAC
La détermination des oxydes de titane et d'aluminium en mélange par spectrophotométrie d'absorption atomique, en utilisant une flamme de protoxyde d'azote-acétylène 1043

N. CIUREANU, E. GRUNICHEVICI
Méthode coulométrique pour la détermination des compositions des alliages obtenus par électrolyse 1047

A. WOHL, E. GHEORGHIU, M. COHN
L'élimination du charbon des minerais avant la désagrégation de ceux-ci 1050

G. E. BAIULESCU, V. V. COŞOFREŢ
Un nouvel électrode-membrane Cu^{2+}-sélectif à l'état liquide 1051

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Bucureşti, C.P. 2010

Conferirea titlului de Doctor Honoris Causa al Universității din Teheran președintelui Nicolae Ceaușescu și tovarășei Elena Ceaușescu

În timpul recentei vizite în Iran, în cadrul unei solemnități desfășurate în spiritul străvechilor tradiții universitare, care a avut loc în ziua de 30 noiembrie 1975, a fost conferit președintelui Republicii Socialiste România, tovarășului Nicolae Ceaușescu, și tovarășei Elena Ceaușescu titlul de Doctor Honoris Causa al Universității din Teheran.

Ceremonia, care a pus în evidență înalta stimă și prețuire de care se bucură solii poporului român, a reprezentat, în același timp, o grăitoare manifestare a prieteniei dintre România și Iran, a dorinței de a conlucra tot mai strîns, în folosul reciproc, al înțelegerii și cooperării internaționale.

În aula consacrată marilor festivități, în prezența unor personalități marcante ale vieții științifice și culturale iraniene, a persoanelor oficiale din delegația română, a întregului corp profesoral și al studenților, Hushang Nahavandi, rectorul universității din Teheran, a elogiat aportul constructiv al României la soluționarea problemelor majore ale vieții contemporane internaționale și a salutat în persoana președintelui Nicolae Ceaușescu pe principalul său inițiator. Vorbitorul a scos în evidență lupta activă a României și Iranului pentru promovarea constantă a păcii și cooperării internaționale, pentru stabilirea unei noi ordini economice mondiale, mai echilibrată și mai favorabilă dezvoltării progresului uman.

Decanul Facultății de științe economice, dr. Mohammad Meshkat, a dat apoi citire diplomei prin care se decernează titlul de Doctor Honoris Causa în economie politică al Universității din Teheran președintelui Republicii Socialiste România, Nicolae Ceaușescu, pentru contribuția sa la consolidarea păcii mondiale și la cooperarea între popoare, la îmbunătățirea și dezvoltarea relațiilor internaționale. A urmat ceremonia înmînării înaltei distincții. Apoi, decanul Facultății de științe, dr. Abdolah Sheibani, a dat citire diplomei, prin care se acordă titlul de Doctor Honoris Causa în științe al Universității din Teheran tovarășei Elena Ceaușescu, pentru contribuția sa la cercetările științifice în domeniul chimiei organice, precum și pentru vasta activitate pe care a desfășurat-o în dezvoltarea și extinderea activităților științifice.

După înmînarea diplomei de Doctor Honoris Causa, rugată să ia cuvîntul, tovarășa Elena Ceaușescu a subliniat faptul că această cinste care i se face o consideră ca o expresie a prețuirii aduse științei și culturii românești, ca o ilustrare a sentimentelor de prietenie și stimă ce și le nutresc reciproc oamenii de știință din cele două țări, popoarele român și iranian.

Tovarășa Elena Ceaușescu a prezentat o imagine sugestivă a dezvoltării economiei naționale a României și, îndeosebi, a industriei chimice, care în perioada 1965—1975 și-a sporit producția de circa 7 ori, cu precădere în sectorul petrochimie. Producția de fire și fibre sintetice a crescut în această perioadă de circa 9 ori, iar cea de mase plastice și rășini sintetice de 8 ori, de îngrășăminte de 7 ori. La obținerea acestor rezultate a adus o contribuție însemnată și activitatea de cercetare științifică. Pe baza aplicării în producție a rezultatelor cercetării științifice, industria chimică românească a obținut succese în valorificarea superioară a resurselor de materii prime, în diversificarea sortimentelor și ridicarea calității produselor. Există largi posibilități de conlucrare între oamenii de știință români și iranieni, în special, în petrochimie.

Tovarășa Elena Ceaușescu a arătat, în continuare, că revoluția tehnico-științifică cunoaște o amplă și puternică desfășurare, iar colaborarea dintre specialiști poate soluționa probleme complexe, contribuind la întărirea destinderii și păcii. Cercetătorii pot participa activ la colaborarea internațională, la valorificarea bogățiilor naturale ale țărilor respective, pot asigura înaintarea rapidă a tuturor statelor pe calea progresului și civilizației. Cercetătorii români sînt hotărîți să acționeze consecvent pentru întărirea conlucrării internaționale, pentru realizarea unui larg schimb de bunuri științifice și culturale între state, pentru cauza generală a destinderii, progresului și păcii în lume.

Răspunzînd apoi invitației rectorului universității pentru a lua cuvîntul, tovarășul Nicolae Ceaușescu a evocat relațiile tradiționale dintre popoarele român și iranian, care cunosc astăzi o puternică înflorire în noile condiții, cînd și România și Iranul urmează o politică economico-socială de pace și colaborare internațională.

România desfășoară o intensă activitate de dezvoltare economico-socială, de industrializare a țării și, totodată, de modernizare a agriculturii, așezînd la baza întregii activități economice cele mai noi cuceriri ale științei și tehnicii din toate domeniile de activitate. Societatea socialistă care se edifică în România se bazează pe ceea ce s-a făurit mai bun în țară, pe legitățile generale ale dezvoltării sociale. Ținînd seama de realitățile naționale, istorice ale României este posibilă realizarea unei dezvoltări în interesul poporului, al bunăstării și fericirii sale.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu s-a referit apoi la împrejurările internaționale în cadrul cărora se desfășoară conlucrarea bilaterală româno-iraniană, a înfățișat tabloul viu al ridicării popoarelor la lupta pentru făurirea unei lumi mai drepte și mai bune. În fața popoarelor se deschid perspective optime, dar, totodată, apare necesitatea de a acționa unite, cu toată fermitatea pentru a consolida și dezvolta acest curs.

După ce a înfățișat tabloul politic al situației internaționale, președintele Nicolae Ceaușescu a spus că, la soluționarea tuturor marilor probleme complexe ale lumii contemporane trebuie să participe cu drepturi depline și egale toate națiunile, indiferent de mărimea și orînduirea lor socială.

Președintele Republicii Socialiste România a urat ca oamenii de știință, și cultură din România și Iran să conlucreze tot mai strîns, pentru a face ca minunatele cuceriri ale geniului uman să fie puse în folosul popoarelor noastre, să contribuie, totodată, la civilizația mondială.

ILIE MUJA
GHEORGHE ANDREESCU
MIRCEA CORCIOVEI
RODICA FRĂȚILOIU

Cinetica și termodinamica unor reacții Diels—Alder.

II. Studiul cinetic al reacției de dimerizare a ciclopentadienei și al reacțiilor de codimerizare ciclopentadienă—izopren

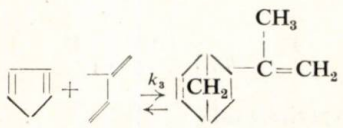
D.C. 541.24:547.514.72:547.315.2

A kinetic model has been worked out for the competitive-parallel reaction system in which cyclopentadiene and isoprene participate. The velocity constants and the activation energies of cyclopentadiene dimerization and cyclopentadiene — isoprene codimerization reactions have been determined.

Într-o lucrare anterioară [1] au fost publicate rezultatele calculelor termodinamice efectuate la aceste reacții. Rezultatele studiului termodinamic au permis diferențierea reacțiilor de dimerizare, codimerizare și monomerizare, sub aspectul controlului cinetic și al controlului termodinamic.

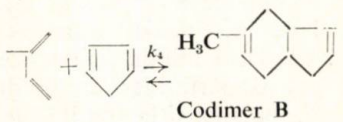
1. Modelul cinetic

Cicloadițiile de tip Diels-Alder sînt de ordinul II și sînt în general reversibile, formarea celor doi codimeri fiind ilustrată de sistemul de ecuații paralele:



Codimer A

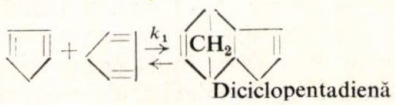
$$A + B \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} D \quad (y)$$



Codimer B

$$A + B \underset{k_{-4}}{\overset{k_4}{\rightleftarrows}} E \quad (z)$$

În competiție cu aceste două reacții intră și dimerizarea ciclopentadienei:



Diciclopentadienă

$$A + A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} C \quad (x)$$

Rezolvarea cineticii reacțiilor de codimerizare prin tratarea lor ca reacții izolate este eronată. De aceea, s-a considerat ca fiind necesară elucidarea cineticii formării codimerilor ca rezultat al caracterului competitiv-paralel al acestor reacții.

În general, nu se poate stabili o soluție exactă în cazul reacțiilor competitive de ordin superior, deoarece ecuațiile diferențiale nu sînt liniare ca în cazul reacțiilor de ordinul 1. Din această cauză, se apelează la metoda eliminării timpului ca variabilă independentă, analiza cinetică a sistemului de reacții competitiv-paralele efectuîndu-se după cum urmează:

$$\frac{dC_D}{d\tau} = k_3 [A] [B] - k_{-3} [D] \quad (y) \quad (1)$$

$$\frac{dC_E}{d\tau} = k_4 [A] [B] - k_{-4} [E] \quad (z) \quad (2)$$

$$\frac{dC_C}{d\tau} = \frac{k_1}{2} [A]^2 - k_2 [C] \quad (x) \quad (3)$$

Împărțind ecuația (3) prin ecuațiile (2) și (1) și ecuația (1) prin ecuația (2) se obține:

$$\frac{dC_C}{dC_D} = \frac{\frac{k_1}{2} [A]^2 - k_2 [C]}{k_3 [A] [B] - k_{-3} [D]} = \frac{dx}{dy} \quad (4)$$

$$\frac{dC_C}{dC_E} = \frac{\frac{k_1}{2} [A]^2 - k_2 [C]}{k_4 [A] [B] - k_{-4} [E]} = \frac{dx}{dz} \quad (5)$$

$$\frac{dC_D}{dC_E} = \frac{k_3 [A] [B] - k_{-3} [D]}{k_4 [A] [B] - k_{-4} [E]} = \frac{dy}{dz} \quad (6)$$

Și sub această formă, integrarea ecuațiilor diferențiale (4), (5) și (6) este dificilă, deoarece constantele vitezelor reacțiilor de monomerizare a codimerului A (k_{-3}) și a codimerului B (k_{-4}) nu sînt cunoscute.

În scopul găsirii unor soluții simple, deosebit de utile au fost rezultatele calculului echilibrelor termodinamice ale acestor reacții.

În ecuațiile (1), (2) și (3), dacă constantele de viteză ale reacțiilor retro-Diels-Alder (k_{-3} și k_{-4}) sînt mici în raport cu k_3 și k_4 și sistemul nu ajunge la echilibru, atunci raportul produșilor de reacție va fi dat de relația:

$$\frac{dD}{dE} = \frac{dy}{dz} = \frac{k_3}{k_4} \quad (6')$$

Calculele termodinamice efectuate [1] au dus la valori mari ale constantelor de echilibru pentru reacțiile de codimerizare în intervalul 300—475°K ($Kp \geqslant 10^3$), fapt ce evidențiază deplasarea spre dreapta a echilibrului acestor reacții. În consecință, constantele vitezelor reacțiilor de monomerizare a codimerilor în acest interval de temperatură sînt foarte mici, astfel încît pot fi neglijate, iar reacțiile de codimerizare se găsesc sub control cinetic.

Creșterea temperaturii peste 500°K are ca efect o scădere sensibilă a constantei de echilibru pentru reacția din care rezultă codimer A, k_{-3} nu mai poate fi neglijat și reacția iese de sub controlul cinetic. Dacă sistemul ajunge la starea de echilibru în acest interval de temperatură, raportul produșilor de reacție depinde de constantele de echilibru:

$$\frac{[D]}{[E]} = K_3 \cdot K_4 = K \tag{7}$$

iar reacția este controlată termodinamic.

Referitor la reacția de dimerizare a ciclopentadienei, din calculele efectuate rezultă că aceasta este sub control cinetic în intervalul de temperatură 300—375°K ($K_P \geqslant 10^3$, P = 1 atm.). Creșterea temperaturii peste această limită are ca efect desfășurarea reacției sub control termodinamic. Creșterea presiunii totale duce la extinderea intervalului de temperatură pînă la 425°K, în care reacția de dimerizare are loc cu conversii totale.

În intervalul de temperatură 353—423°K considerînd că cele trei reacții competitive sînt sub control cinetic, modelul devine:

$$\frac{dC_C}{d\tau} = \frac{k_1}{2}[A]^2 \tag{8}$$

$$\frac{dC_D}{d\tau} = k_3 [A] \cdot [B] \tag{9}$$

$$\frac{dC_E}{d\tau} = k_4 [A] \cdot [B] \tag{10}$$

Vitezele cu care dispar reactanții A (ciclopentadiena) și B (izoprenul) sînt redate de ecuațiile:

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = 2 \cdot \frac{dC_C}{d\tau} + \frac{dC_D}{d\tau} + \frac{dC_E}{d\tau} \tag{11}$$

$$-\frac{dC_B}{d\tau} = \frac{dC_D}{d\tau} + \frac{dC_E}{d\tau} \tag{12}$$

Prin împărțirea și adunarea ecuațiilor (9) și (10) se obține:

$$\frac{dC_D}{dC_E} = \frac{k_3}{k_4} \tag{13}$$

$$\frac{dC_D}{d\tau} + \frac{dC_E}{d\tau} = (k_3 + k_4)\,[A] \cdot [B] \tag{14}$$

Integrarea ecuației (13) duce la:

$$\frac{[D] - [D]_0}{[E] - [E]_0} = \frac{k_3}{k_4} \tag{15}$$

în care $[D]_0$ și $[E]_0$ sînt concentrațiile la momentul $\tau = 0$.

Prin combinarea ecuațiilor (12) și (14) rezultă:

$$-\frac{dC_B}{d\tau} = (k_3 + k_4)\,[A]\,[B] \qquad \text{sau}$$

$$-\frac{dC_B}{C_B} = (k_3 + k_4)\,[A] \cdot d\tau \tag{16}$$

Integrarea ecuației (16) duce la relația:

$$\ln \frac{[B]_0}{[B]} = (k_3 + k_4) \cdot \int_{\tau_0}^{\tau} C_A \cdot d\tau \tag{17}$$

Valoarea integralei din ecuația (17) s-a calculat prin metoda Simpson, obținîndu-se:

$$\ln \frac{[B]_i}{[B]_{i+2}} = (k_3 + k_4)\,\frac{\Delta\tau}{3} \cdot [A]_i + 4\,[A]_{i+1} + [A]_{i+2} \tag{18}$$

în care i; $i + 1$; $i + 2$ reprezintă concentrațiile respective la timpii $i\Delta\tau$; $(i + 1)\Delta\tau$ și $(i + 2)\Delta\tau$.

Suma constantelor k_3 și k_4 s-a determinat cu ajutorul relației (18), printr-o regresie de tipul:

$$y = m \cdot x$$

în care:

$$J_j = \ln \frac{[B]_i}{[B]_{i+2}} \qquad \text{și}$$

$$X_j = \frac{\Delta\tau}{3}[A]_i + 4[A]_{i+1} + [A]_{i+2} \qquad \text{iar}$$

$$k_3 + k_4 = m = \frac{\Sigma X_j J_j}{\Sigma X_j^2}$$

relațiile de calcul pentru k_3 și k_4 fiind:

$$k_3 = \frac{m}{m+1} \tag{19}$$

$$k_4 = \frac{m \cdot n}{n+1} \left(n = \frac{k_3}{k_4}\right) \tag{20}$$

2. Partea experimentală

Experimentările cinetice au fost efectuate în reactoare metalice termostatate, utilizîndu-se ca diluant toluenul. Reactanții utilizați au fost: izopren de 99,9% gr și ciclopentadienă de min. 98,5% gr.

În amestecul de reacție, s-au introdus 300 p.p.m. Santoflex I.P. pentru a inhiba polimerizarea izoprenului. În scopul stopării reacției de dimerizare a ciclopentadienei, înaintea și la sfîrșitul fiecărei măsurători s-a răcit amestecul la —20°C.

S-a urmărit variația cu timpul de reacție, la diferite temperaturi, a concentrațiilor de ciclopentadienă, izopren, diciclopentadienă și codimeri. Aceste hidrocarburi au fost separate și determinate cantitativ prin cromatografie gaz-lichid, utilizînd un cromatograf tip Becker 409 cu programare de temperatură și detector de ionizare în flacără de hidrogen.

Codimerii izoprenului și ciclopentadienei au fost identificați cu ajutorul unor etaloane obținute prin codimerizarea izoprenului cu ciclopentadienă, precum și cu ajutorul spectrometriei de masă, cuplată direct cu coloana cromatografică [2].

Din considerații practice, codimerii izopren-ciclopentadienă; izopropenilnorbornenul și metiltetrahidroindenul au fost desemnați ca codimerul A, respectiv codimerul B, fiind principalii produși care rezultă din reacțiile de dimerizare-codimerizare, alături de diciclopentadienă.

Tabelul 1

MĂSURĂTORI CINETICE OBȚINUTE LA REACȚIA DE DIMERIZARE A CICLOPENTADIENEI ÎN TOLUEN

t, °C	Timpul, s.	Co, moli/l	x, moli/l	Co—x, moli/l	k, $l.moli^{-1}s^{-1}$	k mediu $l.mol^{-1}s^{-1}$
80	0	0,885	—	—	—	$1,32 \cdot 10^{-4}$
	1800		0,170	0,715	$1,4 \cdot 10^{-4}$	
	3600		0,252	0,603	$1,3 \cdot 10^{-4}$	
	5400		0,32	0,535	$1,28 \cdot 10^{-4}$	
	7200		0,399	0,456	$1,3 \cdot 10^{-4}$	
100	10	0,9	—	—	—	$5,5 \cdot 10^{-4}$
	1800		0,433	0,467	$5,7 \cdot 10^{-4}$	
	3600		0,57	0,33	$5,3 \cdot 10^{-4}$	
	5400		0,666	0,234	$5,8 \cdot 10^{-4}$	
	7200		0,692	0,208	$5,1 \cdot 10^{-4}$	
110	0	1,51	—	—	—	$8,67 \cdot 10^{-4}$
	1800		1,08	0,43	$8,4 \cdot 10^{-4}$	
	3600		1,25	0,26	$8,8 \cdot 10^{-4}$	
	5400		1,32	0,19	$8,5 \cdot 10^{-4}$	
	7200		1,37	0,14	$8,0 \cdot 10^{-4}$	
120	0	0,95	—	—	—	$1,6 \cdot 10^{-3}$
	900		0,56	0,39	$1,6 \cdot 10^{-3}$	
	1800		0,69	0,26	$1,55 \cdot 10^{-3}$	
	2700		0,77	0,18	$1,66 \cdot 10^{-3}$	
	3600		0,81	0,14	$1,69 \cdot 10^{-3}$	
130	0	0,95	—	—	—	$2,56 \cdot 10^{-3}$
	900		0,64	0,31	$2,48 \cdot 10^{-3}$	
	1800		0,79	0,17	$2,68 \cdot 10^{-3}$	
	2700		0,825	0,126	$2,7 \cdot 10^{-3}$	
	3600		0,85	0,10	$2,48 \cdot 10^{-3}$	

Co — concentrație inițială
x — conversie

Tabelul 2

MĂSURĂTORI CINETICE OBȚINUTE LA CODIMERIZAREA CICLOPENTADIENEI CU IZOPREN, ÎN TOLUEN

t, °C	Timpul, s	Concentrațiile, moli/l				
		C_A	C_B	C_C	C_D	C_E
120	0	0,675	0,670	0,0141	0,001	0,0001
	900	0,3526	0,6631	0,156	0,0096	0,0013
	1800	0,2165	0,6535	0,221	0,014	0,0025
	2700	0,185	0,652	0,236	0,0158	0,0033
	3600	0,130	0,647	0,261	0,0188	0,0043
130	0	0,607	0,608	0,0696	0,000	0,000
	1900	0,223	0,594	0,247	0,0116	0,0022
	1800	0,145	0,583	0,280	0,0206	0,0044
	2700	0,113	0,581	0,298	0,0226	0,0045
	3600	0,0768	0,579	0,311	0,0236	0,0052
140	0	0,728	0,730	0,0065	0,000	0,000
	900	0,180	0,704	0,259	0,0224	0,0036
	1800	0,1075	0,700	0,305	0,0292	0,0054
	2700	0,078	0,694	0,313	0,0297	0,0061
	3600	0,0476	0,687	0,318	0,0354	0,0077
150	0	0,607	0,608	0,0696	0,000	0,000
	900	0,124	0,580	0,2685	0,0219	0,0061
	1800	0,072	0,571	0,305	0,0296	0,0073
	2700	0,060	0,563	0,318	0,0362	0,0089
	3600	0,040	0,558	0,329	0,0386	0,0112

C_A = concentrația ciclopentadienă, C_B = concentrația izopren; C_C = concentrația diciclopentadienă; C_D = concentrația codimer A; C_E = concentrația codimer B

Tabelul 3

CONSTANTELE DE VITEZĂ ALE REACȚIILOR DE CODIMERIZARE A CICLOPENTADIENEI CU IZOPREN, LA DIFERITE TEMPERATURI

t, °C	$\frac{k_3}{k_4} = n$	$k_3 + k_6 = m$	k_3	k_4
120	5,716	$3,67 \cdot 10^{-5}$	$3,087 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$
130	5,306	$6,84 \cdot 10^{-5}$	$5,76 \cdot 10^{-5}$	$1,085 \cdot 10^{-5}$
140	4,87	$1,054 \cdot 10^{-4}$	$8,75 \cdot 10^{-5}$	$1,796 \cdot 10^{-5}$
150	4,512	$1,82 \cdot 10^{-4}$	$1,488 \cdot 10^{-4}$	$3,308 \cdot 10^{-5}$

3. Rezultate cinetice

În tabelul 1 sînt prezentate rezultatele cinetice obținute din prelucrarea măsurătorilor efectuate la reacția de dimerizare a ciclopentadienei în toluen.

Dependența grafică a variației inversului concentrației de ciclopentadienă cu timpul de reacție (fig. 1) este redată de linii drepte, reprezentare ce este caracteristică reacțiilor de ordinul doi, ecuația vitezei de reacție fiind:

$$\frac{dx}{d\tau} = k(C_0 - x)^2 \qquad (21)$$

iar constantele de viteză s-au calculat cu relația:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{x}{C_0 (C_0 - x)} \qquad (22)$$

În tabelul 2 sînt prezentate rezultatele măsurătorilor cinetice obținute la codimerizarea ciclopentadienei cu izopren în diluție de toluen. Din valorile redate de acest tabel, s-au calculat constantele de viteză k_3 și k_4 cu ajutorul ecuațiilor (15), (17); (18), (19) și (20), din modelul cinetic. Valorile astfel calculate sînt prezentate în tabelul 3.

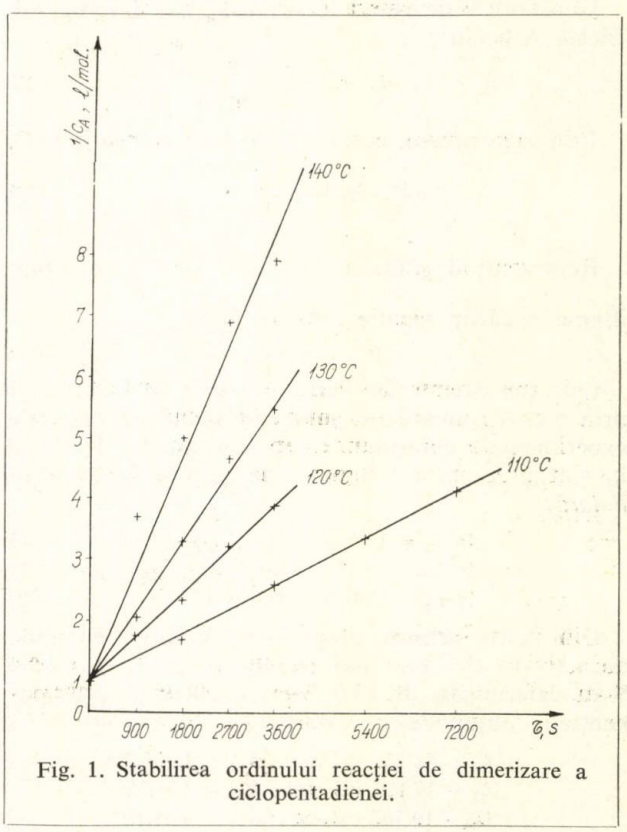


Fig. 1. Stabilirea ordinului reacției de dimerizare a ciclopentadienei.

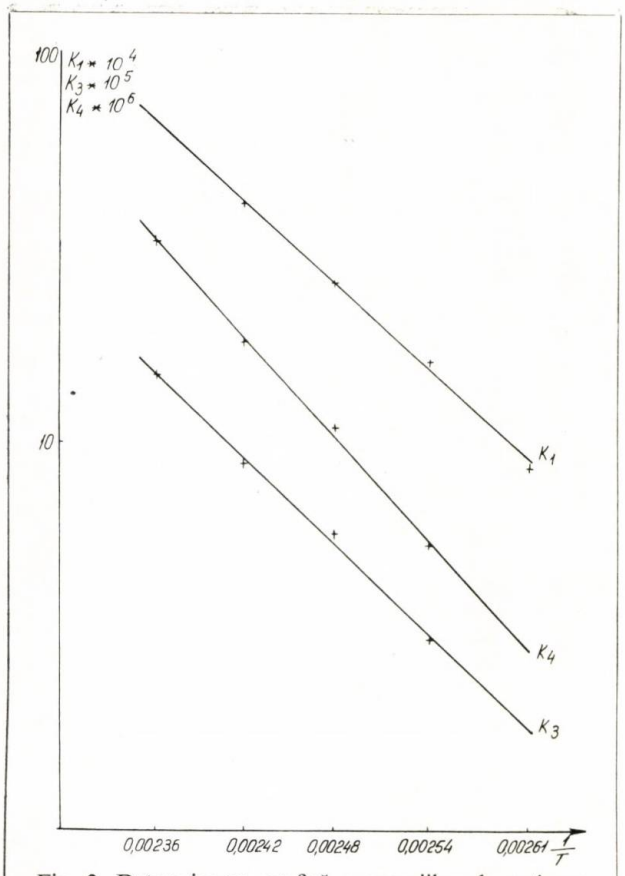


Fig. 2. Determinarea grafică a energiilor de activare pentru reacţiile de dimerizare şi codimerizare.

4. Determinarea energiilor de activare

Constantele de viteză k_1, k_3 şi k_4 pot fi scrise sub forma Arhenius:

$$k = k_o \exp \cdot \left(- \frac{E}{RT} \right) \tag{23}$$

Prin logaritmare, ecuaţia (23) duce la relaţia (24).

$$\ln k = \ln k_o - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \tag{24}$$

Reprezentînd grafic ln k funcţie de $\frac{1}{T}$ se obţin drepte a căror ecuaţie este de forma:

$$Y = a + b \cdot x \tag{25}$$

Cele trei drepte, ale căror ecuaţii s-au determinat prin regresie liniară obişnuită, împreună cu punctele experimentale corespunzătoare constantelor k_1, k_3 şi k_4 sînt prezentate în figura 2 pe o scară *logaritmică-liniară:*

$$\ln k_1 = 14{,}156 - 8112{,}13\ T^{-1} \tag{26}$$
$$\ln k_3 = 13{,}43 - 8561{,}5\ T^{-1} \tag{27}$$
$$\ln k_4 = 13{,}035 - 9880{,}8\ T^{-1} \tag{28}$$

Din panta acestor drepte s-au calculat energiile de activare ale celor trei reacţii competitiv-paralele. S-au determinat, de asemenea, coeficienţii preexponenţiali, obţinîndu-se valorile:

$E_1 = 16\,224$ cal/mol.; $k_{o1} = 1{,}406.10^6$
$E_3 = 17\,123$ cal/mol.; $k_{o3} = 9{,}23.10^5$
$E_4 = 19\,762$ cal/mol.; $k_{o4} = 4{,}58.10^5$

5. Verificarea modelului cinetic

Verificarea s-a realizat prin integrarea sistemului de ecuaţii diferenţiale (8) ÷ (12) prin metoda Euler pentru sisteme, pasul de integrare fiind $\Delta = 10$ s. Rezultatele integrării sistemului de ecuaţii diferenţiale, împreună cu punctele experimentale folosite pentru determinarea constantelor de viteză k_3 şi k_4 sînt prezentate în figurile 3—5. Comparînd aceste date se constată o bună concordanţă a valorilor calculate cu ajutorul modelului cinetic, cu valorile experimentale.

Cu ajutorul modelului cinetic s-au calculat variaţiile concentraţiilor de izopren, ciclopentadienă, diciclopentadienă şi codimeri la diferiţi parametrii neexperimentaţi, în scopul găsirii acelor condiţii tehnologice care să permită favorizarea reacţiei de dimerizare a ciclopentadienei pe de o parte şi diminuarea reacţiilor de codimerizare nedorite, pe de altă parte.

Modelul cinetic adoptat îşi pierde valabilitatea la temperaturi mai mari de 150°C, cauza fiind trecerea reacţiei de dimerizare sub controlul termodinamic. În intervalul de temperatură 150—200°C, modelul răspunde satisfăcător dacă este luată în consideraţie şi viteza reacţiei retro-Diels-Alder de monomerizare a diciclopentadienei, iar la temperaturi mai mari de 250°C devin măsurabile şi vitezele reacţiilor de monomerizare a codimerilor.

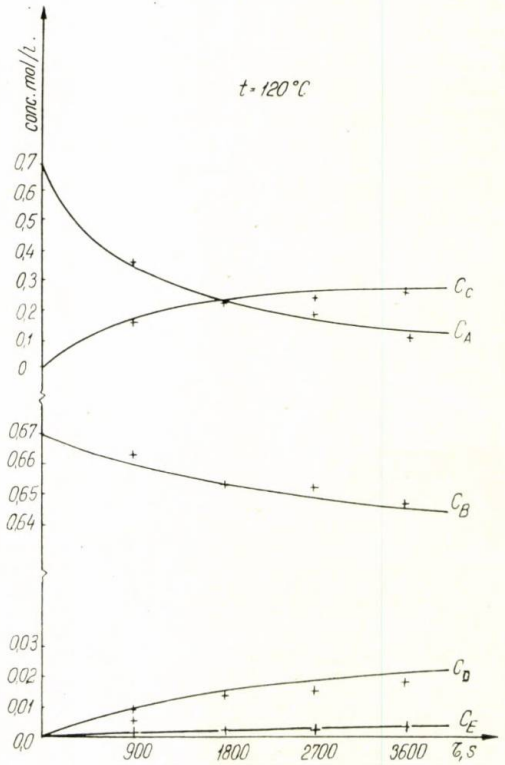


Fig. 3. Variaţia cu timpul de reacţie a concentraţiilor de ciclopentadienă (C_A), diciclopentadienă (C_C), izopren (C_B), codimer A(C_D) şi codimer B (C_E), pentru $t = 120$ °C.

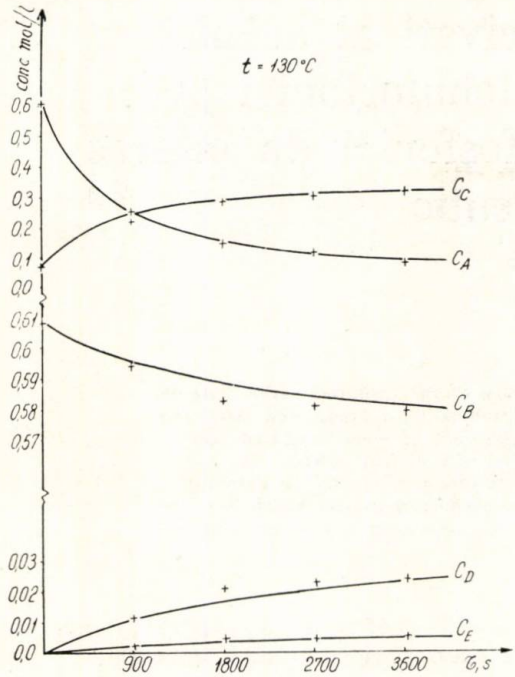


Fig. 4. Variaţia cu timpul de reacţie a concentraţiilor de ciclopentanienă (C_A), diciclopentadienă (C_C), izopren (C_B), codimer A (C_D) şi codimer B (C_E), pentru $t = 130$ °C.

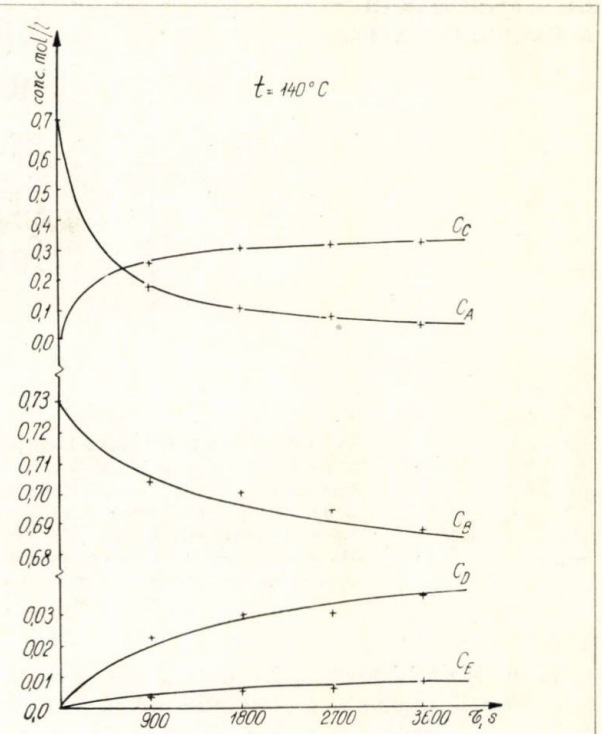


Fig. 5. Variaţia cu timpul de reacţie a concentraţiilor de ciclopentadienă (C_A), diciclopentadienă (C_C), izopren (C_B), codimer A (C_D) şi codimer B (C_E), pentru $t = 140$ °C.

6. Concluzii

S-au studiat reacţiile Diels-Alder la care participă ciclopentadiena şi izoprenul şi s-au determinat parametrii cinetici ai acestora. Constantele pentru reacţiile din care rezultă diciclopentadiena, codimerul A şi codimerul B, corespund următoarelor ecuaţii Arhenius:

$$k_1 = 1{,}406 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{16\,224)}{RT}\right) \quad 1.\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_3 = 9{,}23 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{17\,123}{RT}\right) \quad 1.\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_4 = 4{,}58 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{19\,762}{RT}\right) \quad 1.\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

S-a elaborat un model cinetic pentru sistemul de reacţii competitiv-paralele la care participă ciclopentadiena şi izoprenul, care rezolvă satisfăcător dependenţa concentraţiilor reactanţilor şi produselor de reacţie, în funcţie de timpul de reacţie şi de raportul molar al reactanţilor în intervalul de temperatură 70—150°C.

Bibliografie

1. Muja, I., Corciovei, M., Obogeanu, F. Rev. Chim., 26, nr. 7, 1975, p. 545.
2. Tomi, P., Frăţiloiu, R., Toma, C., Pîrvuţoiu, T. Separarea şi identificarea prin GC-MS a dimerilor şi codimerilor ciclopentadienă-izopren din benzina de piroliză. Lucrare prezentată la Sesiunea jubiliară „A 10-a aniversare a Institutului pedagogic-Oradea", iunie 1973.

* * *

brevet

PROCEDEU DE PREPARARE A AMIDINELOR

BREVET R.S.R. NR. 59.061

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a amidinelor prin reacţia de adiţie a alcoolilor inferiori la nitrili, caracterizat prin aceea că alcoolul inferior se adaugă treptat, în exces de nitril şi concomitent cu barbotarea acidului clorhidric gazos, reacţia avînd loc la temperatura de 50—60°C timp de 3—5 ore. După aceasta se efectuează amonoliza iminoeterului, în exces de nitril, prin barbotare cu amoniac gazos, pînă la un $p\text{H} = 8$, se filtrează produsul fierbinte pentru îndepărtarea clorurii de amoniu, se răceşte filtratul pînă la 0°C, cînd se obţine un precipitat care conţine amidina respectivă, care apoi se filtrează din soluţia nitrilică.

Avantajele invenţiei constau în:
— mărirea productivităţii prin reducerea timpului de reacţie şi reducerea volumului final al masei de reacţie;
— reducerea cheltuielilor de investiţii şi a consumului specific de alcool, prin înlăturarea operaţiei de preparare a soluţiei alcoolice amoniacale în vas separat;
— simplificarea operaţiei de izolare a produsului finit;
— obţinerea unui produs de calitate superioară prin adăugarea treptată a alcoolului în masa de reacţie şi efectuarea amonolizei cu NH_3 gazos în exces de nitril.

Dosar nr. 68.346
Data înregistrării: 04.10.1971
Data publicării: 07.07.1975
Int. cl.: CO7C 123/00
Cl.: 12 0, 22

AUTOR:
Ing. Antonie Dinculescu

TITULAR:
Întreprinderea de medicamente-Bucureşti

GHEORGHE ZUCHI
ALEXANDRU MAVRODIN

Sinteze și cercetări asupra unor noi derivați ai acizilor aminoalchilfosfonici și arilazofosfonici de interes farmaceutic

D.C. 617.7

In view of the outstanding biological importance of the „ciliatine" (the 2-aminoethylphosphonic acid) and its derivates, the authors have synthetised some new monoesters of the α-aminoalkylphosphonic acids and of some arylazophosphonic acids. Schiff bases which have been condensated with diethyl phosphite have been initially synthetised for the first class, whereas for the products of the second class there has been firstly prepared the 2-aminophenylphosphonic acid which has been diazotised and coupled with different compounds possessing a phenolic hydroxyl.

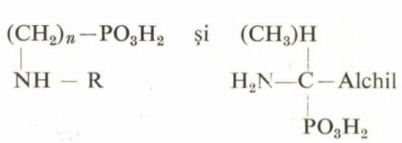
Acizii aminoalchilfosfonici cunosc o dezvoltare considerabilă începînd cu anul 1959, odată cu descoperirea în organismele vii a acidului 2-aminoetilfosfonic, numit „ciliatină" [1], și mai recent a unor derivați n-metilați ai acestuia [2] sau odată cu folosirea ca produși de degradare a fosfolipidelor și a fosfoproteidelor.

Studiindu-se efectul acestora asupra *Escherichiei coli,* s-a văzut că acidul aminoetilfosfonic este un inhibitor mai slab decît metionina [3]; acizii iodfosfonici prezintă o acțiune anticolinesterazică netă [4, 5], în timp ce derivații acidului metilfosfonic în soluții diluate au un rol stimulator asupra creșterii plantelor [6, 7].

Diferiți acizi aminofosfonici sînt utilizați nu numai de animalele marine inferioare [8] ci și de unele mamifere [9, 10], ceea ce a mărit considerabil importanța acestor derivați.

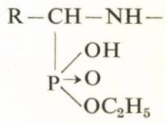
Literatura este din ce în ce mai bogată în date privind cercetările asupra fenomenului de chelatizare atît din punct de vedere chimic, cît și biologic [11]. În acest ultim caz, rezultate interesante se obțin atît în privința acțiunii compușilor chelați cu diferite metale biologic active, cît și a chelaților propriu-ziși.

Acizii aminoalchilfosfonici conținînd grupe chelatizante de tipul:



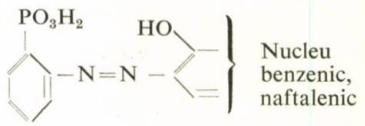
au fost studiați pentru proprietățile lor complexante [12—15] în comparație cu Complexona I (Trilon A) [16] și EDTA [17], care posedă o importantă acțiune de chelatizare a ionilor metalici, unii dintre aceștia fiind folosiți în cazul intoxicațiilor cu beriliu.

Dată fiind importanța acestor compuși din punct de vedere biologic precum și al efectului de chelatizare, autorii și-au propus să sintetizeze și să studieze însușirile unor acizi α-aminoalchilfosfonici sub formă de esteri acizi cu formula generală:

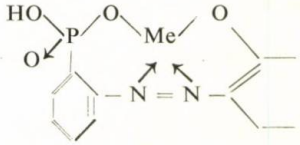


în care R′ este un radical alchil — diferit de metil —, normal sau izo.

Într-o altă serie de cercetări, autorii au sintetizat și studiat însușirile unor compuși cu formula generală:



Acești reactivi organofosfonici sintetizați și studiați de Budesinschi [18—19], Savin și Lukin [20—23] și alți cercetători [24] se caracterizează prin poziția grupării fosfonice și a hidroxilului fenolic în imediata vecinătate a cromoforului azo. Acest aranjament structural face posibilă chelatizarea a numeroși cationi polivalenți [25—28], formula generală a complecșilor generați fiind:



Autorii și-au propus sinteza unor noi compuși din clasa menționată, în care derivații fenolici utilizați pentru cuplare sînt: azonaftol AS, acid Bonne, acid cromotropic și acid 8-hidroxi-5-chinolinsulfonic.

Sinteza esterilor acizi α-aminoalchilfosfonici

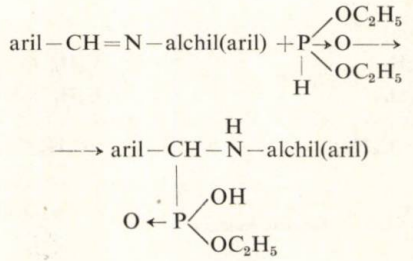
Întrucît bazele Schiff reacționează cu fosfonații de dialchil și formează esteri acizi α-aminoalchil-

fosfonici [15, 29—31], s-a pornit de la două clase de imine:

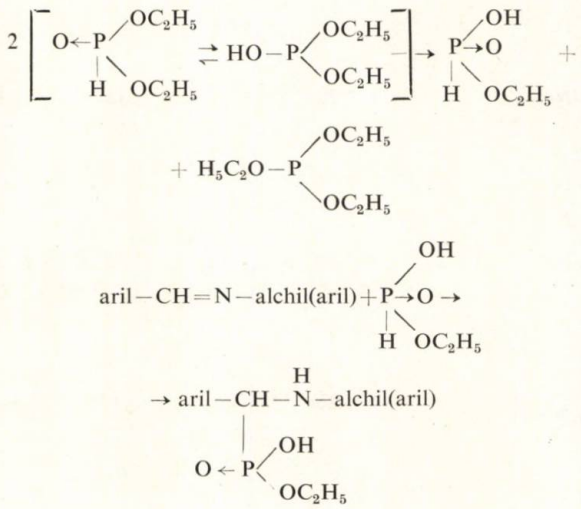
aril—CH = N—alchil(aril), obținute după următoarea schemă:

aril—CHO + H_2N—alchil(aril) → aril—CH = N-alchil(aril).

Acești produși au fost condensați cu fosfitul de dietil:

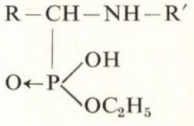


Întrucît se formează un monoester, s-a propus următorul mecanism probabil:

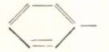
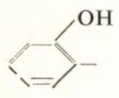
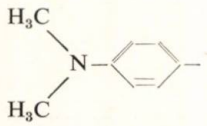


Pentru acest mecanism pledează faptul că se obțin randamente de pînă la 30% atunci cînd reacționează un mol de fosfit de dietil cu un mol de imină. Dacă se execută sinteza cu un mol de imină și doi moli de fosfit de dietil, randamentele cresc pînă la 80%, ceea ce presupune participarea la reacția de condensare a două molecule de fosfit de dietil.

Compușii noi sintetizați, conform experiențelor efectuate de autori și în acord cu datele din literatură, au formula generală:



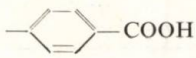
în care:

R este   

R′ este $-C_2H_5$; $-C_3H_7$

$-C_4H_9$; $-C_6H_5$

$-CH_2-CH(CH_3)_2$



Sinteza esterilor acizi α-aminoalchilfosfonici are loc în două etape:

a. *Sinteza iminelor ca produși intermediari.* Obținerea bazelor Schiff s-a făcut după datele citate în literatură, luîndu-se în lucru cantități echimoleculare (0,1 moli aldehidă și 0,1 moli amină).

În tabelul 1 se prezintă compușii iminici folosiți în sinteză ca intermediari. Compușii de la nr. 7—13 nu au fost găsiți în literatura consultată.

Iminele sintetizate corespund datelor menționate de autori, randamentele fiind cuprinse între 70 și 93%.

b. *Sinteza produșilor finali.* Pentru sinteza produșilor finali, iminele obținute anterior au fost condensate cu fosfit de dietil (în raport de 1:1). Astfel, pentru produșii din clasa benzaldehidei s-a procedat în felul următor: 11,50 g (0,08 M) benzilidenetilamină se refluxează pe baie de apă cu 12 g (0,08 M) fosfit de dietil timp de 36 de ore. Precipitatul format este filtrat, iar lichidul este refluxat din nou pînă la totala precipitare. Produsul brut se recristalizează din etanol absolut la cald și se usucă la 90°C. Rezultă 3,40 g produs alb cristalizat cu p.t. = 251 ± 2°C (prin aruncare pe blocul Maquenn). Compusul este solubil în apă, metanol, etanol, propilenglicol și insolubil în hidrocarburi.

Cu creșterea masei moleculare solubilitatea scade pînă la 0,50%.

Schimbîndu-se raportul dintre reactanți (un mol imină cu doi moli fosfit de dietil), la acest produs, precum și la cel care conține în molecula sa acidul *p*-aminobenzoic se obțin randamente de aproape 80%.

Esterii acizi derivați de la salicilaldehidă s-au obținut astfel: se refluxează pe baie de apă timp de 24 de ore 10,50 g (0,07 M) salicilidenetilamină cu 9,70 g (0,07 M) fosfit de dietil. Masa de reacție se tratează cu un amestec de etanol absolut și benzen p.a. (1/2) și se încălzește din nou la reflux pe baie de apă. Se ține la frigider 24 de ore, iar precipitatul format se filtrează prin creuzet G_4 și se usucă la vid în exicator. Se recristalizează din etanol absolut la cald și se usucă în etuvă la 105°C. Rezultă 4,50 g produs alb, cristalizat, cu p.t. = 245 ± 6°C, solubil în apă și etanol absolut.

Compușii din clasa *p*-dimetilaminobenzaldehidei se prepară în felul următor: se refluxează pe baie de apă, timp de 36 de ore, 11,80 g (0,066 M) *p*-dimetilaminobenzilidenamină cu 9,15 g (0,066 M) fosfit de dietil, iar precipitalul suspendat cu acetonă se încălzește la reflux încă 15 min. Se filtrează, se spală cu 10 ml acetonă și se usucă în vid. Se recristalizează din etanol absolut după o menținere de 24 de ore în frigider. Se usucă în etuvă la 120°C timp de 48 ore, obținîndu-se 4,5 g produs alb cristalizat, solubil în apă, etanol și la cald în DMF, propilenglicol, p.t. = 249°C.

Compușii noi sintetizați din seria esterilor acizi α-aminoalchilfosfonici sînt redați în tabelul 2.

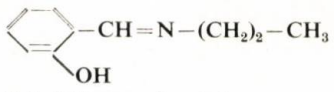
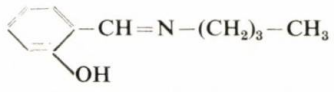
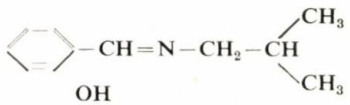
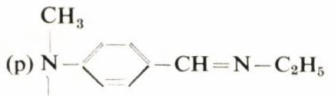
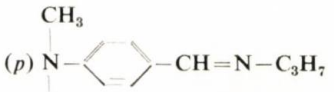
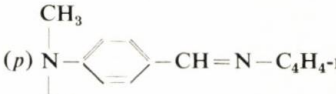
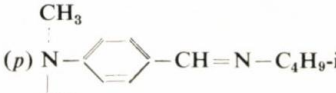
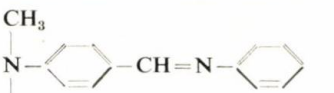
Sinteza acizilor arilazofosfonici

Pentru obținerea acestor acizi s-a preparat inițial acidul 2-aminofenilfosfonic după datele din literatură [32, 33], care s-a diazotat și cuplat cu diferiți compuși care conțin un hidroxil fenolic.

Tabelul 1

$$R - CH = N - R'$$

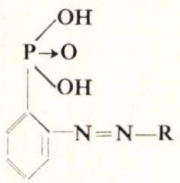
Nr. crt.	R	R'	Nr. crt.	R	R'
1	C_6H_5-	$-C_2H_5$	3	C_6H_5-	$-C_4H_9$ n
2	C_6H_5-	$-C_3H_7$	4	C_6H_5-	$-C_4H_9$ izo
5	C_6H_5- (p)$-C_6H_4-$ COOH		6	(o)$HO-C_6H_4-$	$-C_2H_5$

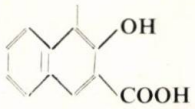
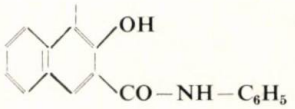
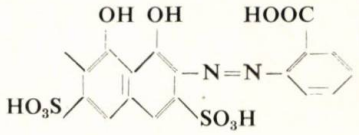
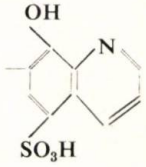
Nr. crt.	Compusul	Formula brută	Masa moleculară	Punctul de fierbere, °C
7	 Salicilidenpropilamină	$C_{10}H_{13}NO$	163,20	248 – 50
8	 Saliciliden-*n*-butilamină	$C_{11}H_{15}NO$	177,28	144,5 (12 mm)
9	 Saliciliden-izo-butilamină	$C_{11}H_{15}NO$	177,28	137,5 (13 mm)
10	 *p*-Dimetilaminobenzilidenetilamină	$C_{11}H_{16}N_2$	176,26	175 (20 mm)
11	 *p*-Dimetilaminobenzilidenpropilamină	$C_{12}H_{18}N_2$	190,28	166,5
12	 *p*-Dimetilaminobenziliden-*n*-butilamină	$C_{13}H_{20}N_2$	204,31	189,5 (16 mm)
13	 *p*-Dimetilaminobenziliden-izobutilamină	$C_{13}H_{20}N_2$	204,31	182,5
14	 *p*-Dimetilaminobenzilidenanilină	$C_{15}H_{16}N_2$	222,30	p. t. = 98—99

Tabelul 2

Nr. crt.	R	R′	Formula brută	Masa moleculară	Punct de topire, °C
1	C_6H_5-	$-C_2H_5$	$C_{11}H_{18}NO_3P$	243,23	251—2
2	C_6H_5-	$-C_3H_7$	$C_{12}H_{20}NO_3P$	257,26	246—7
3	C_6H_5-	$-C_4H_9$-n	$C_{13}H_{22}NO_3P$	271,29	253—5
4	C_6H_5-	$-C_4H_9$-izo	$C_{13}H_{22}NO_3P$	271,29	218—9
5	C_6H_5	$-C_6H_4-COOH$	$C_{16}H_{18}NO_5P$	335,28	222,5
6	(o)$HO-C_6H_4-$	$-C_2H_5$	$C_{11}H_{18}NO_4P$	259,23	245—6
7	(o)$HO-C_6H_4-$	$-C_3H_7$	$C_{12}H_{20}NO_4P$	273,26	256,7
8	(o)$HO-C_6H_4-$	$-C_4H_9$-n	$C_{13}H_{22}NO_4P$	287,29	262—3
9	(o)$HO-C_6H_4-$	$-C_4H_9$-izo	$C_{13}H_{22}NO_4P$	287,29	248—9
10	$(CH_3)_2N-C_6H_4-$	$-C_2H_5$	$C_{13}H_{23}N_2O_3P$	286,30	249
11	$(CH_3)_2N-C_6H_4-$	$-C_3H_7$	$C_{14}H_{24}N_2O_3P$	299,33	226—7
12	$(CH_3)_2N-C_6H_4-$	$-C_4H_9$-n	$C_{15}H_{27}N_2O_3P$	314,38	230—1
13	$(CH_3)_2N-C_6H_4-$	$-C_4H_9$-izo	$C_{15}H_{27}N_2O_3P$	314,38	222—3
14	$(CH_3)_2N-C_6H_4-$	$-C_6H_4$	$C_{17}H_{23}N_2O_3P$	334,34	192—3

Tabelul 3



Nr. crt.	R	Formula brută	Masa moleculară	Punctul de topire, °C
15	 Acid 2-azo-[1′-(2′-hidroxi-3′-carboxi)-naftil]-fenil-fosfonic	$C_{17}H_{13}N_2O_6P$	372,26	207
16	 Acid 2-azo-[1′-(2′-hidroxi-3′-anilido)-naftil]-fenil-fosfonic	$C_{23}H_{18}N_3O_5P$	447,36	239
17	 Acid 2-azo-[7′-(1′, 8′-dihidroxi-3′, 6′-disulfo-2′-azo--naftil-2′′-carboxifenil]-fenilfosfonic	$C_{23}H_{17}N_4O_{13}PS_2$	652,50	250 desc.
18	 Acid 2-azo-[7′-(5′-sulfo-8′-hidroxi)-chinolin]-fenil-fosfonic	$C_{15}H_{12}N_3O_7PS$	409,31	298

Tabelul 4

Nr. crt.	C%		H%		N%		P%	
	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit
1	54,31	54,04	7,46	7,85	5,75	6,04	12,74	12,20
6	50,96	50,63	7,00	7,53	5,40	5,02	11,17	11,30
10	54,53	54,08	8,10	8,63	9,79	10,08	10,81	10,35
16	61,88	61,75	3,84	4,05	9,41	9,39	6,92	6,70

Astfel, componentele de cuplare care au în moleculele lor resturi de β-naftol se umectează cu etanol absolut, se dizolvă în 30 ml NaOH 2N, se răcesc la zero grade și se cuplează cu soluția sării de diazoniu a acidului 2-aminofenilfosfonic.

Componentele de cuplare care conțin acid cromotropic sau acid 8-hidroxi-5-chinolinsulfonic se dizolvă într-o soluție formată din 10 g $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ și 30 ml apă. Se adaugă 20 ml NaOH 4% și peste suspensia formată, răcită la zero, se picură soluția sării de diazoniu a acidului 2-aminofenilfosfonic.

Precipitatele se purifică prin dizolvare în NaOH 5%, reprecipitare cu HCl concentrat și, în final, se recristalizează din etanol absolut.

Compușii obținuți în această clasă sînt menționați în tabelul 3. Randamente 70—95%.

În vederea confirmării structurii, compușilor sintetizați, s-au efectuat determinări cantitative de carbon, de hidrogen, de azot și de fosfor. În tabelul 4 sînt redați numai primii compuși din fiecare serie.

Concluzii

Avînd în vedere importanța farmacodinamică a compușilor organici conținînd fosfor, precum și capacitatea lor de complexare a cationilor polivalenți, s-a luat în studiu sinteza unor noi monoesteri ai acizilor α-aminoalchilfosfonici și a unor acizi arilazofosfonici.

Pentru prepararea esterilor acizi s-a pornit de la baze Schiff care au fost condensate cu fosfit de dietil, precizîndu-se condițiile de lucru.

În cadrul acestor cercetări, s-au sintetizat 25 de noi compuși, și anume 7 compuși intermediari din clasa iminelor și 18 produși finali. Dintre aceștia din urmă, 14 fac parte din clasa esterilor acizi α-aminoalchilfosfonici și 4 din seria acizilor arilazofosfonici.

Produșii noi obținuți au fost caracterizați prin determinări cantitative de carbon, de hidrogen și, la unii dintre ei, și determinări cantitative de fosfor.

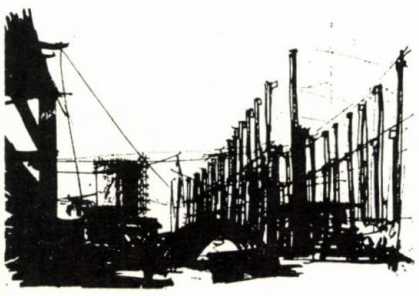
Formularea compușilor a fost confirmată prin cercetări spectrale în I.R., R.M.N., U.V. și în vizibil.

S-au determinat constantele de aciditate, s-a verificat capacitatea de complexare cu diferiți cationi poliatomici și, în final, s-au făcut testări farmacodinamice care au evidențiat acțiunea anticolinesterazică a acestor produși.

...rivați

Bibliografie

1. Horiguchi, M., Kandatsu, M., Nature, **184**, 19.
2. Kittredge, J. S. ș.a. Biochemistry 6, 1967, p. 289.
3. Melchior, J. B., Klotz, J. M., J. Biol. Chem. **189**, 1951.
4. Tauber, H., Petit, E. L., J. Am. Chem. Soc. 75, 1953, p. 1379.
5. Fredman, L. D., Tauber, H., Doak, G. O., Magnus H.J. Am. Chem. Soc. 75, 1953, p. 1379.
6. Craniadés P., Rumpf P., Bull. Soc. Chim. France 1952, p. 1063.
7. Craniadés P., Rumpf P., Bull. Soc., Chim. France, 1954, p. 719.
8. Le Pogam, J., Jensen, H., Neuzil, E., Garrigou-Lagrange C., Bull. Soc. Chim. France **12**, 1973, p. 3389.
9. Schimisu, H., Kakimoto, M., Nakajima, T., Kanazawa, A., Sand J., Nature **207**, 1965, p. 1197.
10. Alhadeff, J. A., Daves, G. D. Jr., Biochemistry **9**, 1970, p. 4867.
11. Schubert, J., J. Scientific American **214**, 1966, p. 40.
12. Wozniak, M., Nicole, J., Chim. Analyt. **53**, 1971, p. 512.
13. Wozniak, M., Nicole, J., Chim. Analyt. **54**, 1972, p. 147.
14. Wozniak, M., Bull. Soc. Chim. France, 1972, p. 4445.
15. Giron-Forest D., Teză de doctorat, Lyon, 1970.
16. Westerback, S. J., Rajan, K. S., Martel, A. E., J. Am. Chem. Soc. **87**, 1965, p. 2567.
17. Dyatlova, N. M. ș.a., Doklady Akad. Nauk SSSR **161**, 1965, p. 607.
18. Budesinski, B., F.Z. Analyt. Chem. **207**, 1965, p. 105.
19. Budesinski, B., Haas, K., Acta Chim. Akad. Sci. Hung. **39**, 1963, p. 7.
20. Lukin, A. M. ș.a., J. obsch. khim. **30**, 1960, p. 4072.
21. Lukin, A. M. ș.a., Br. URSS, 199143, 1967, C. A. **68**, 95964 h, 1968.
22. Lukin, A. M., ș.a., Tr. Vues. Nauch. Issled. Inst. Khim. Reactivov osobo Chest. Khim. Veshch. **30**, 1967, p. 50, C.A. **68**, 88177 a, 1968.
23. Lukin, A. M., IDEM, **30**, 1967, p. 42, C.A. **69**, 15596 x, 1968.
24. Kina, K., Miyata, H., Toei K., Bull. Soc. Chem. Japan, **44**, nr. 10, 1971, p. 2710.
25. Lukin, A. M., Kalinina, L. D., J. obshch. khim., **30**, 1960, p. 1597.
26. Lazarev, A. J., Lazareva, V. I., J. analit. khim. **23**, 1968, p. 36.
27. Lukianov, V. F., ș.a., J. analit. khim. **26**, 1971, p. 772.
28. Jerome, W., Jensen, F., Deskna, Talanta **17**, 1970, p. 329.
29. Fields E. K., J. Am. Chem. Soc. **74**, 1952, p. 1528.
30. Pudovnik, A. N., Doklady Akad. Nauk SSSR, **83**, 1952, p. 865.
31. Pudovnik, A. N., Korcemkina, M. V., Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk **940**, 1952; C. A. **47**, 10468, 1953.
32. Lukin, A. M. ș.a., J. obshch. Khim. **30**, 1960, p. 4072.
33. Doak, G. O., Freedman, J. D., J. Am. Chem. Soc. **74**, 1952 p. 753.



SILVIA JURUBIȚĂ
MILENA MARICA

Izolarea și dozarea unor intermediari de tip steroid obținuți prin hidroxilare și dehidrogenare microbiologică

D.C. 547.92:543.544.

Chemical hydroxilation and dehydrogenation of steroidic compounds, used in drugs industry, are expensive and cumbersome procedures.
A new technology of extraction, crystallization and purification together with a thin-layer chromatography analysis method is proposed, in order to obtain some steroidic intermediates using a more economic, microbiological procedure.

Transformările biochimice care rezultă din acțiunea microorganismelor asupra steroizilor se pot clasifica în șase categorii: reacții de reducere, oxidare, degradarea lanțului lateral, hidroliza acetaților, esterificări, reacții chimice.

Acțiunea enzimatică a microorganismelor în procesul oxidării și reducerii este steroizomer specifică și permite, în unele condiții, transformarea uneia dintre cele două forme enantiomorfe ale steroidului. Procesul de hidroxilare este stereochimic specific. În general se obține introducerea de hidroxid, fie în poziția α, fie în poziția β, cu unele excepții.

Atît hidroxilarea, cît și dehidrogenarea pe cale pur chimică ridică probleme deosebite, în special din punct de vedere economic, prețul de cost al unui produs fiind în principal determinat de aceste două operații.

De aceea, s-a căutat să se obțină o reducere a prețului de cost, intercalînd în procesul de sinteză două faze: de hidroxilare și de dehidrogenare biochimică. Produsele pentru care s-au studiat metodele fermentative sînt intermediari pentru sinteza triamcimolonei, dexamethasonei și fluomethasonei. Toate aceste produse sînt steroizi fluorurați; în primul caz, un derivat, 9 α-fluor-hidrocortizon-21 acetatul, urma să fie hidroxilat în poziția 16 α și dehidrogenat în poziția 1—2. În al doilea și al treilea caz, 16 α-metil-Reichstein S-21 acetatul, și, respectiv, 16 α-metil-6 α-fluor Reichstein S-21 acetatul trebuiau hidroxilați în poziția 11 α și dehidrogenați în poziția 1—2.

Pentru obținerea 16 α-hidroxi-9-α-fluorhidrocortizon-21 acetat s-a studiat și s-a pus la punct un proces de fermentație mixtă folosind o ciupercă și o bacterie (*Streptomyces Roseochromogenes* și *Arthrobacter Simplex*), iar pentru 16 α-metil — 11 α-hidroxi Reichstein S-21 acetat s-a folosit același tip de fermentație mixtă, utilizînd pentru hidroxilare în poziția 11 α *Absidia Repens*.

Trebuie menționat că tehnicile de lucru pentru culturile mixte de *Absidia Repens* și *Arthrobacter Simplex* nu au fost găsite în literatură, ci puse la punct de noi.

Partea experimentală

Pentru controlul transformării 9 α-fluorhidrocortizon-21 acetat în substanță hidroxilată și dehidrogenată s-a pus la punct o metodă de cromatografie în strat subțire, mai rapidă și suficient de precisă, în raport cu metoda de cromatografie pe hîrtie a lui Zaffaroni, cunoscută în literatură.

Ca reactiv de identificare s-a folosit atît albastru de tetrazoliu, cît și reactivul Liebermann. Ca suport s-a folosit silicagel G (după Stahl, conținut în ghips 13%). Ca solvent s-a stabilit sistemul benzen—acetonă (3:1), cu care s-a realizat o separare corespunzătoare.

Pentru intermediarii de Reichstein S-21 acetat, respectiv dexamethasona și fluomethasona, s-a pus la punct, de asemenea, o metodă de identificare prin cromatografie în strat subțire. S-a folosit un sistem mai polar, benzen—acetonă—metanol (10:1:1). Pentru identificare s-a folosit un reactiv Liebermann modificat (3 g acid fosfomolibdenic în 50 ml alcool etilic absolut).

Substanța inițială este deplasată cel mai mult. Intermediarul hidroxilat prezintă o scădere de Rf de circa 50% și foarte aproape (cu un Rf aproape identic, dar cu o coloratie diferită) se găsește spotul substanței hidroxilate și dehidrogenate. În cazul unei fermentații care decurge corect se obține un singur spot și, eventual, se obțin urme de substanțe străine.

Cristalele produșilor finali, dizolvate în acetat de etil și cromatografiate, nu dau decît un singur spot.

Separarea steroizilor din mediul de fermentație — medii apoase — se face prin extracție cu ajutorul unor solvenți nemiscibili cu apa, dar în care steroidul este solubil. Astfel de solvenți, pentru cazurile considerate, sînt: esteri ai acidul acetic, ca acetatul de etil, acetatul de butil, apoi derivații clorurați ai hidrocarburilor alifatice inferioare, ca clorura de metil (diclormetan), cloroformul (triclormetan), dicloretanul, tetraclorura de carbon.

Ținînd seamă de aceste considerații, s-a ales ca solvent de extracție acetatul de etil, întrucît are selectivitate mai bună, se produce în țară, este ieftin, se recuperează în proporție de peste 80%, produce

vapori netoxici. Extracția a constat din amestecarea filtratului cu solventul necesar, prin agitare cu ajutorul unui agitator cu turație relativ mare.

Fermentația de triamcinolonă are un procent destul de ridicat de ulei, provenit atît din uleiul antispumant, cît, mai ales, din mediul care conține făină de soia. Din această cauză, cristalizarea directă din soluția de concentrat nu a fost posibilă. Mai mult încă, la o concentrare prea avansată steroidul a intrat în structura uleiului fără să mai cristalizeze. Pentru a se evita acest lucru s-au testat mai multe substanțe care să aibă proprietatea de a extrage uleiul fără să dizolve steroidul sau de a scoate din sistem steroidul prin precipitare. După un șir de experiențe, s-a ales eterul de petrol pentru a precipita triamcinolona. Puritatea produsului s-a testat cromatografic, obținîndu-se un singur spot. De asemenea, pentru a se ușura condițiile de lucru s-a lucrat cu o făină de soia degresată în laborator cu dicloretan.

Pentru fluomethazonă și dexamethazonă cristalizarea nu a fost atît de dificilă, deoarece mediul nu conține ulei. În această situație soluția concentrată de steroid în acetat de etil se lasă să cristalizeze la rece circa 24 ore. Cristalizează astfel circa 90% din steroidul de extract. Cristalele obținute se filtrează, se spală nu de filtru cu metilizobutilcetonă răcită și se usucă.

Puritatea produsului astfel obținut este de circa 90% și fiind un intermediar, nu este necesară o purificare mai avansată.

Deoarece triamcinolona este un produs finit, pentru o identificare mai sigură s-a făcut și s-a analizat spectrul său de absorbție în infraroșu. În acest mod s-a putut confirma corectitudinea rezultatelor obținute prin metoda cromatografiei în strat subțire.

Concluzii

Problema obținerii triamcinolonei, precum și a altor derivați fluorurați prin metode biochimice economice trebuie privită din punctul de vedere al realizării unei scheme și al unei instalații pe care să se poată asimila orice alt produs din clasa steroizilor. Efortul cercetărilor s-a îndreptat tocmai spre realizarea unei tehnologii elastice, a cărei schemă să se preteze la asimilarea nu numai a steroizilor fluorurați cunoscuți în prezent, ci și a altor de[illegible] care, în mod sigur, vor apărea în viitorii a[illegible]

Bibliografie

1. Motoc, E., Microbiologie industrială, Ed. tehnică, Bucur[illegible] 1962.
2. Avram, M. și Mateescu, D. Gh., Spectroscopia în infraroș[illegible] Ed. tehnică, București, 1966.

* * *

recenzie

MIHAIL FLORESCU: Resursele mondiale și limitele lor. Ed. Politică, București, 1975, 183. p.

Recent a apărut lucrarea „Resursele mondiale și limitele lor" de Mihail Florescu, membru corespondent al Academiei R.S.R.

Analizînd ritmul de dezvoltare economică a secolului al XX-lea în unele țări cu grad înalt de industrializare, autorul ridică problema asigurării bazei de materii prime, a oportunității teoretizării limitelor de dezvoltare și a valabilității modelelor globale.

Este o lucrare de sinteză bazată pe articole și comunicări publicate sau prezentate de autor, în problema cercetării viitorului cu ajutorul metodelor matematice, care permit identificarea și studierea elementelor dominante ce influențează comportamentul pe termen lung al sistemelor complexe (exemplu, industria chimică).

Modelele lumii elaborate folosind tehnica modernă de calcul (exemplu, dinamica lumii, a lui J.M. Forester, limitele creșterii, a lui D. Meadows, a lui Robert Mc. Namara, a lui Oscar Morgenstein, a lui C. Flament etc.) sînt analizate critic plecînd de la ipoteza că creșterea constituie o caracteristică intrinsecă a sistemului socialist, criza petrolului, criza monetară și recesiunea fiind forme ale crizei instituțiilor și sistemului capitalist.

Creșterea zero a fost combătută și de grupul de cercetători de la Universitatea din Sussex, considerînd că modelele construite pe baza limitării creșterii demografice și economice, precum și modelul echilibrului global trebuie completate cu modele sociale.

Prezentînd lucrările unor cercetători români Mircea Malița, Pavel Apostol etc.) cu privire la modelarea sistemelor sociale, autorul arată că reprezentarea societății viitoare nu se poate face pe baza unui număr restrîns de factori economici.

Explozia demografică a fost dezbătută în cadrul Conferinței mondiale a populației ținută la București, în anul 1974, iar cercetările continuă pentru a se stabili legăturile acestei probleme cu exploatarea rațională a resurselor naturale și lărgirea bazei energetice.

Resursele de materii prime se măresc prin recuperare și reciclare, căutîndu-se să se obțină un echilibru ecologic și sisteme de producție nepoluante.

Dezechilibrul demografic și economic a impus introducerea unei economii riguros planificate chiar în statele capitaliste și elaborarea unor strategii pentru supraviețuire (Mesarovici și Pestel). Se enunță principiul că dacă nu se limitează creșterea trebuie pusă o limită risipii, definind precis drepturile și obligațiile economice ale statelor.

Modelul global trebuie să reflecte situația economică a lumii la un moment dat și dialectica dezvoltării sociale către forme superioare de organizare a societății.

Plecînd de la existența inegalității în ceea ce privește dezvoltarea diferitelor țări, exprimată prin produsul național brut pe locuitor, și a unor inechități sociale care influențează calitatea vieții, autorul prezintă sintetic problemele actuale: limitele resurselor energetice și criza petrolului, utilizarea rațională a resurselor naturale limitate, alternativele energetice ale viitorului.

Ca o concluzie se desprinde faptul că problema calității vieții se rezolvă lichidînd subdezvoltarea, creînd relații de echitate, egalitate și colaborare activă între toate statele, înfăptuind o pace trainică.

Modelele tehnologice și economice globale arată că lumea poate realiza o creștere limitată, cu abundență generalizată, dacă se ține cont de posibilitățile reale ale științei.

I. GRIGORIU

* * *

LIDIA STĂNESCU
ELENA-CORNELIA FRUNZĂ
MALY COHN
LUMINIȚA WAGNER
RAISA PETCOV

Contribuții la reducerea unor derivați sulfocloruraţi ai ftalocianinei de cupru

D.C. 668.819.5

The reduction of tetrasulphochlorinated copper phtalocyanine with different reduction agents (metal and mineral acid with or without thiourea addition as well as bivalent iron salts with thiourea addition) has been studied under certain temperature and time conditions, in order to obtain a green phtalocyanic dye, insoluble in water and with a sulphur dye character.The characteristic element content of the reaction product with optimum properties has been determined. A reaction mechanism a and a structural formula havs been suggested.

Derivaţii sulfocloruraţi ai ftalocianinei de cupru constituie o bază de produse intermediare importante pentru sinteza unei game largi de coloranţi ftalocianinici.

Literatura de specialitate menţionează astfel, în cadrul coloranţilor ftalocianinici, obţinerea de produse insolubile în apă, de tip „coloranţi de sulf", prin reducerea sulfoclorurilor ftalocianinice cu diferiţi agenţi de reducere, în anumite condiţii de reacţie [1—5].

În ceea ce priveşte derivaţii sulfocloruraţi adecvaţi pentru acest tip de coloranţi, H a d d o c k şi colaboratorii, [6], H i r o s h i Y a g i şi colaboratorii [7], H e i n z B o d e m [8] şi alţii indică utilizarea unor sulfocloruri fără grupe $—SO_3H$ libere.

Aceste produse se pot obţine, în reacţii de substituţie, prin tratarea directă a ftalocianinei de cupru cu acid clorsulfonic şi adaos de agenţi de clorurare, ca, de exemplu, clorura de tionil [9—12], pentaclorură de fosfor [13] etc.

În acest studiu, s-a considerat că în condiţiile experimentale de sinteză a sulfoclorurii din ftalocianină de cupru (CPC), acid clorsulfonic şi clorură de tionil (la rapoarte în greutate CPC : $HClSO_3$: $SOCl_2$ = 1 : 7,5 : 3,05 şi la temperatura de regim de 135—140°C, în prima fază fără $SOCl_2$, respectiv la 75—80°C în a doua fază, în prezenţă de $SOCl_2$) are loc o tetrasubstituţie a ftalocianinei [10—12] în poziţia 3 a nucleelor benzenice [14, 15].

Tetrasulfoclorura astfel obţinută s-a utilizat ca materie primă pentru studiul reacţiei de reducere.

Cu privire la reacţia de reducere a sulfoclorurilor ftalocianinice, literatura indică diferiţi agenţi de reducere, printre care se menţionează:

— metale, ca, de exemplu: Fe, Zn, Sn şi acid mineral (acid sulfuric, acid clorhidric) [1—3];

— pentasulfura de fosfor [16];

— metal şi acid mineral în prezenţă de tiouree [17] sau de sulf [18].

Se obţin produse tip „coloranţi de sulf" şi prin tratare numai cu tiouree [19, 4], care poate avea proprietăţi reducătoare [20].

Temperaturile de reacţie indicate se încadrează între valori de la 10 [2] la 240°C [18].

Partea experimentală

În scopul obţinerii unor produse cu calităţi fizico-chimice şi tinctoriale superioare, prin metode de sinteză aplicabile tehnologic, s-a studiat reacţia de reducere a ftalocianinei de cupru tetrasulfoclorurate cu următorii agenţi de reducere:

— fier şi acid clorhidric;

— tiouree;

— fier, acid clorhidric şi tiouree;

— săruri de fier bivalent (de exemplu sulfat feros) şi tiouree [21].

S-a lucrat la temperaturi de regim cuprinse între 70 şi 95°C, după următorul principiu de lucru: sulfoclorura izolată sau direct masa de sulfoclorură puternic acidă s-a trecut peste agentul de reducere în mediu apos, la temperatura de 10—15°C şi apoi s-a adus la temperatura de regim la care are loc reacţia în timpul optim.

În cadrul încercărilor efectuate s-a determinat variaţia conversiei sulfoclorurii în funcţie de temperatură, la un timp de reacţie de 2 ore, pentru diferiţi agenţi de reducere.

Pentru produsele de reacţie obţinute în condiţiile optime stabilite, s-au efectuat determinări ale conţinutului de elemente caracteristice, şi anume cupru şi sulf, cu scopul elucidării mersului reacţiei.

Analiza elementară a dat în continuare o serie de date care au contribuit la elucidarea mersului reacţiei în condiţiile de lucru prezentate anterior.

Determinări analitice

Gradele de conversie s-au determinat indirect prin dozarea sulfoclorurii ftalocianinice nereacţionate în intervalul de temperaturi cuprins între 15 şi 95°C.

Principiul metodei a fost următorul: probele din masa de reacţie care conţin tetrasulfoclorura iniţială şi produsul de reducere, au fost tratate cu soluţie de NaOH 2N pînă la un *p*H puternic alcalin şi au fost apoi menţinute la temperatura de reflux pentru

hidroliza sulfoclorurii nereacționate. Acidul tetrasulfonic corespunzător, obținut prin hidroliză, s-a separat de produsul de reducere insolubil prin filtrare și s-a dozat apoi prin metoda cerimetrică [22]. Pentru aceasta, probele hidrolizate s-au tratat cu acid sulfuric și apoi s-au titrat cu soluție de $Ce(SO_4)_2$ N/10 în exces, iar excesul s-a retritat cu soluție de sare Mohr N/10, cu factor cunoscut, în prezență de indicator Patentblau V (colorant Colour Index London nr. 42045).

Conținutul de cupru al probelor pregătite corespunzător prin calcinare și extracție cu acid clorhidric [23, 24] s-a determinat prin metoda complexometrică, care constă în titrarea cu EDTA (acid etilendiamintetraacetic), în prezență de murexid.

Conținutul de sulf, legat organic, s-a determinat prin combustie Schöniger. Sulful adus astfel la forma de anion SO_4^{2-} s-a dozat cu clorură de bariu în mediu parțial neapos [25, 26], în prezența indicatorului thorin, 1-(*o*-arsonic-fenilazo)-2-naftol-3,6-disulfonic (Na). Pentru conținutul de cupru s-au obținut valori cuprinse între 6,0 și 6,5%, iar pentru conținutul de sulf, valori între 31 și 34%. În ceea ce privește rezultatele analizei elementare acestea sînt redate în tabelul 1.

Tabelul 1

CONȚINUTUL DE ELEMENTE DIN PRODUSUL DE REACȚIE, RESPECTIV DIN FORMULA PROPUSĂ

Elementul	Găsit, %	Calculat, %	
		$C_{65}H_{32}N_{18}O_4S_{20}Cu_2$	$C_{65}H_{30}N_{18}O_4S_{20}Cu_2$
C	42,0	41,0	41,0
H	1,55	1,69	1,59
N	14,00	13,3	13,35
S	33,1	33,8	33,8
Cu	6,3	6,7	6,7
O	3,0	3,38	3,38

Interpretarea rezultatelor, propuneri de mecanism de reacție și formulă structurală

În urma determinărilor efectuate s-au trasat curbele privind variația conversiei în funcție de temperatură. Se poate constata că utilizînd ca agent de reducere metal și acid mineral (Fe + HCl), conversia este minimă la valori mici de temperatură, ca apoi să crească brusc la temperaturi cuprinse între 85 și 90°C și să ajungă la valori maxime (90—95%) la temperatura de 95—98°C (fig.1).

S-au obținut valori optime pentru conversie în condițiile de reducere cu săruri de fier bivalent și tiouree. Astfel, se constată o creștere a conversiei oarecum proporțional cu temperatura, iar la temperaturi cuprinse între 80 și 90°C conversia are valori maxime, și anume 97—98%.

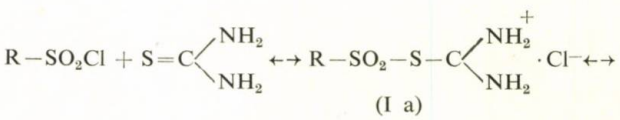
Rezultate apropiate s-au obținut și în încercările de reducere numai cu tiouree, dar s-a observat și o influență negativă asupra unora dintre calitățile tinctoriale (rezistențele umede) ale colorantului. Se presupune că, în aceste condiții, viteza de hidroliză a grupelor $-SO_2Cl$, ca reacție secundară sigură în mediul de lucru apos, este mai mare.

În condițiile reducerii cu fier, acid clorhidric și tiouree, determinările au dus la obținerea unor valori medii ale variației conversiei în funcție de temperatură, față de rezultatele anterioare.

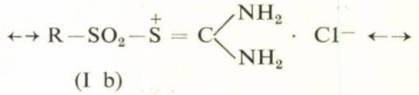
De aici rezultă că reacția de reducere, care a format obiectul acestui studiu, are loc în condiții optime, utilizîndu-se ca agent de reducere săruri de fier bivalent ($FeSO_4$, $FeCl_2$) și tiouree, metoda prezentînd și avantaje tehnologice, întrucît se evită unele operații de purificare a produsului de reacție insolubil de metalul în exces, cu care se efectuează reducerea în cazul metodelor clasice [21].

La stabilirea mersului reacției în cazul formării coloranților de acest tip, prin reducerea tetrasulfoclorurii ftalocianinei de cupru, mecanismul sugerat în primul moment ar fi următorul:

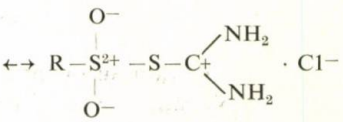
1. Etapa inițială a reacției ar putea fi atacul nucleofil al tioureei, într-una din formele ei tautomere, la S (VI) din grupa $-SO_2Cl$ cu halogen labil, obținîndu-se un produs cu mai multe structuri posibile:



(I a)



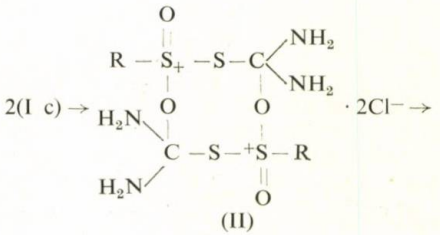
(I b)



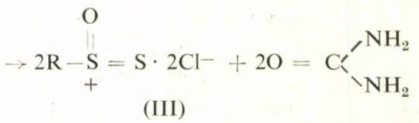
(I c)

Observație. Se notează cu R restul de ftalocianină de cupru trisubstituit cu trei grupe $-SO_2Cl$, figurîndu-se numai a patra grupă $-SO_2Cl$, la care se formulează chimismul propus

2. Structura (I c) corespunde unui dipol. Asemenea dipoli se pot dimeriza (II), dimerii formați descompunîndu-se la (III) și uree:



(II)



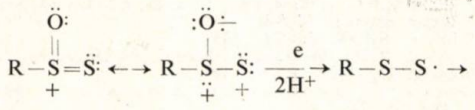
(III)

3. Etapa următoare este generatoare de mai multe posibilități:

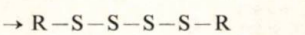
A. Prima posibilitate corespunde formării punților de tip $(—S—S—)_2$

Tioureea, în condițiile de lucru, poate da naștere la hidrogen sulfurat, care să reducă în etapa

a treia produsul (III), astfel încît să rezulte (IV). Reducerea poate fi efectuată și de Fe^{II}.



(III)



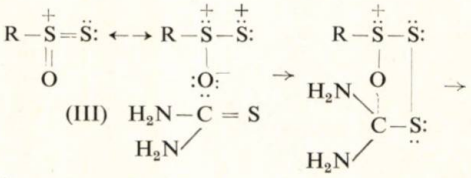
(IV)

Dacă procesul ar decurge numai după această schemă, în care grupele $—SO_2—$ se reduc complet, ar trebui să se obțină un produs care să aibă aproximativ 7,6% cupru, iar conținutul de sulf să fie de 30—31%.

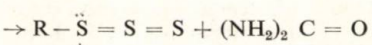
Rezultatele analitice obținute au sugerat însă și o altă ipoteză, a unui mecanism prin care iau naștere unele punți mai lungi de 4 atomi de sulf.

B. Formarea punților mai mari de 4 atomi de sulf, punți de tip $(—S—S—S—)_2$ s-ar putea explica prin următorul mers al etapei 3:

După formarea produsului (III), acesta fiind un dipol 1,3 poate reacționa mai departe cu tioureea, dînd produsul (V):

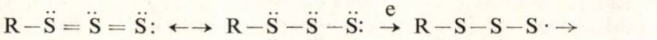


(III)

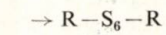


(V)

Apoi urmează reducerea lui (V) la (VI), astfel:



(V)

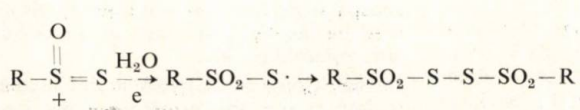


(VI)

Dacă tot procesul ar decurge după această schemă atunci procentul de cupru ar fi de aproximativ 6,6 iar de sulf de 40%.

C. Pentru posibilitatea formării punților de tip $—SO_2—S—S—SO_2—$ se poate lua în considerație și alt mers al reacției de reducere a produsului (III).

Astfel, pornind tot de la produsul (III), poate rezulta și (VII):



(III) (VII)

În aceste condiții, produsul ditionic (VII) obținut din dimerizarea radicalului liber ar trebui să conțină 6,6% cupru și 26,6% sulf.

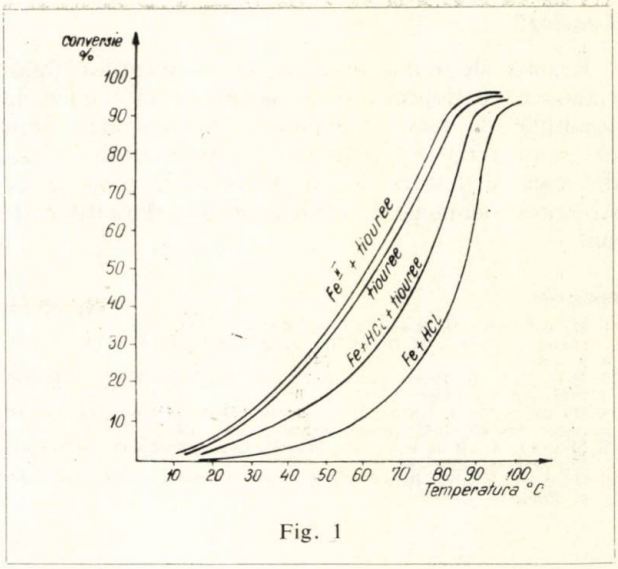
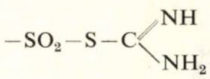


Fig. 1

Din datele analizei elementare au rezultat conținuturi în azot mai mari (azot = 14,05%) decît cele calculate la produsele teoretice corespunzătoare mecanismelor formulate (de exemplu azot = 11,7% pentru structurile de tip VI și VII). Aceasta a sugerat posibilitatea prezenței în structura colorantului a grupelor de izotioureii de forma:



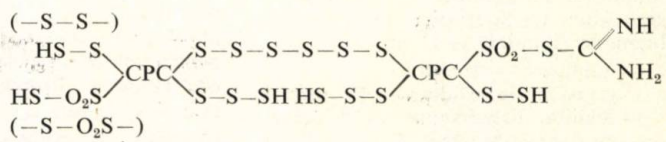
(VIII)

Această grupare apare de altfel în cursul mecanismului de reacție prezentat anterior.

Așa cum s-a menționat, paralel cu reacția principală de reducere este posibilă și reacția secundară de hidroliză a grupei $—SO_2Cl$ la grupa $— SO_3H$, hidroliză care variază în funcție de condițiile de reacție, respectiv de agentul de reducere, reprezentînd față de conversie valori cuprinse între 2 și 6%.

Luînd în considerație multiplele posibilități ale mecanismului de reducere și ținînd seamă de datele analitice, precum și de proprietățile produsului de reacție (este solubil în soluție de sulfură de sodiu și practic insolubil în alte medii apoase), se poate presupune că acesta conține punți diferite, și anume de tip IV, VI și VII, substituenți de tip VIII sau rezultați prin stabilizarea radicalilor formați intermediar cu hidrogen din mediul de reacție, precum și unele punți rezultate eventual din combinarea acestor tipuri.

Astfel, pentru produsul principal de reacție, colorantul ftalocianinic de tip colorant de sulf, se presupune următoarea unitate structurală:



cu formula brută $C_{65}H_{31\pm1}N_{18}O_4S_{20}Cu_2$.

În tabelul 1 se vede corespondența între conținutul de elemente determinate analitic și cele rezultate din calcul.

Concluzii

Reacţia de reducere a tetrasulfoclorurilor ftalocianinice cu tioureea şi cu săruri de Fe^{II} duce, în condiţiile de lucru menţionate, la formarea unor coloranţi verzi—tip polimer — cu punţi polisulfidice, ditionice şi resturi de tip izotioureil, produse cu structură neomogenă caracteristică coloranţilor de sulf.

Bibliografie

1. Haddock, N. Brevet S.U.A. 2342663, 1944.
2. Hinokiyama, H. Brevet japonez 2194, 1954; C. A. **49**, nr. 3, 1955, p. 2086i.
3. Mayhew, R. Brevet S.U.A. 2459773, 1949; brevet S.U.A. 2484300, 1949; brevet englez 613781, 1948.
4. Haddock, N., Wood, C. Brevet S.U.A. 2416386, 1947; brevet englez 566740, 1945; brevet englez 566741, 1945.
5. Moser, F., Thomas, A., Phthalocyanine compounds, New-York, ed. 1963, p. 238—248.
6. Haddock, N., Brevet S.U.A. 2416387, 1947; C. A. **41**, 1947, p. 2908c.
7. Hiroshi, Yagu., Brevet japonez 5634, 1955.
8. Bodem, H., Beitrag zur Chemie der Kupferphthalocyanin-Farbstoffe, Melliand Textilberichte International, **8**, 1969, p. 951.
9. * * * Ullmann's Encyclopädie, ed. 1962, 13, p. 710—715.
10. * * * Brevet S.U.A. 2897207, 1959; C. A. **54**, nr. 3, 1960, p. 2767e.
11. * * * Brevet R.F.G. 1137154, 1962; C. A. **58**, nr. 11, 1963, p. 11504c, d.
12. * * * Brevet elveţian 371540, 1963.
13. * * * Brevet R.F.G. 891121, 1957.
14. Linstead, R. P., Weiss, F., Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, **72**, 1939, p. 93—103.
15. Brodman, F., Teodorescu, Stănescu, L. Rev. Chim. nr. 2, 1966, p. 74.
16. Clifford, W., Brevet S.U.A. 2453953, 1948; C. A. **43**, nr. 19, 1949, p. 7704e.
17. * * * Brevet R.D.G. 37953, 1965; brevet englez 992381, 1964; J.S.D.C. nr. 9, 1965, p. 414.
18. * * * Brevet englez 784353, 1957; C. A. **52**, nr. 7, 1958, p. 5841h.
19. Kühlmann, U., Brevet englez 1158375, 1967; J.S.D.C. nr. 10, 1969, p. 482.
20. Petersen, S., Criegee, R., Henecka, H., Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, ed. IV, VIII/3, 1952, p. 163.
21. Stănescu, L., Langfeld, H., şi coautori Brevet R.S.R. nr. 57389, 1971.
22. Linstead, R., J. Chem. Soc., 1934, p. 1038.
23. Pribil, R. Komplexony V. Chemicke Analyse, Praga, ed. 1957.
24. Cecil, Wilson, L. Comprehensive analytical Chemistry, London, ed. 1960.
25. Schöniger, W. Mikrochim. Acta, 1956, p. 869—876.
26. Budesinsky, B. Anal. Chem. 37, 1965, p. 1159.

* * *

cronică

Între 25 şi 29 august 1975 a avut loc la Praga, Cehoslovacia, al 5-lea Congres internaţional de inginerie chimică, proiectare de utilaj chimic şi automatizare, CHISA'75. Congresul a fost organizat de Comitetul cehoslovac pentru industria chimică şi de Societatea chimică cehoslovacă, sub auspiciile Ministerului Federal de Dezvoltare Tehnică şi Investiţii. Congresul a constituit în acelaşi timp a 153-a manifestare a Federaţiei Europene de Inginerie Chimică.

La organizarea congresului au participat mai multe organisme şi instituţii tehnice şi ştiinţifice din Cehoslovacia. Lucrările congresului, în număr de 613, s-au desfăşurat la Universitatea tehnică din Praga, şi au fost organizate în cadrul a 13 secţii, pe următoarea tematică:

— curgerea fluidelor (separări fluid-solid) — 49 lucrări;

— amestecare — 28 lucrări;

— amestecarea solidelor granulare (lucrările acestei secţii au reprezentat un simposion al grupului de lucru solide granulare al Federaţiei Europene de Inginerie Chimică) — 43 lucrări;

— fluidizare — 60 lucrări;

— transfer de căldură — 43 lucrări;

— echilibre lichid-vapori — 74 lucrări;

— distilare—absorbţie I — 50 lucrări;

— distilare—absorbţie II — 51 lucrări;

— extracţie în fază lichidă — 42;

— absorbţie (protecţia mediului înconjurător) — 42;

— ingineria reacţiilor chimice — 53 lucrări;

— analiza de rezistenţă mecanică a utilajului chimic (proiectarea utilajelor şi instalaţiilor chimice) — 40 lucrări;

— controlul proceselor chimice — 38 lucrări.

Congresul a constituit o manifestare de mare amploare, la care şi-au adus contribuţii ştiinţifice valoroase numeroase ţări în care ingineria chimică a atins un stadiu dezvoltat. În cadrul fiecărei secţii au fost susţinute comunicări originale şi conferinţe de sinteză, de către personalităţi de seamă care au făcut o trecere în revistă a ultimelor realizări şi o prezentare a direcţiilor de lucru.

Printre conferinţele prezentate se menţionează:

„Probleme de transpunere la scară pentru lichide vîscoelastice", de G. Astarita (Italia), „Teoria bifazică a fluidităţii şi aplicaţiile ei", de J. F. Davidson (Anglia), „Absorbţie cu reacţie chimică", de M. M. Sharma (India), „Probleme ale teoriei transferului de masă la interfeţe libere" de V. S. Krilov (U.R.S.S), „Transfer de masă de la picături la un fluid pulsant", de H. Angelino (Franţa), „Dezactivarea catalizatorilor", de G. Froment (Belgia). Programul congresului a inclus 11 comunicări ale cercetătorilor din R.S.România.

O notă dominantă a congresului a constituit-o atenţia deosebită dată lucrărilor cu caracter experimental, a căror susţinere s-a bucurat de o participare largă. În majoritatea lucrărilor experimentale s-au remarcat atît mijloacele instrumentale folosite, cît şi exigenţa în efectuarea determinărilor.

Congresul a prilejuit un schimb larg de păreri între participanţi, atît în cadrul şedinţelor de lucru, cît şi în discuţiile purtate pe anumite teme. Ceea ce a contribuit la aceasta a fost şi faptul că majoritatea comunicărilor au fost depuse în formă scrisă înaintea începerii congresului şi au fost accesibile participanţilor pentru lectură, într-o bibliotecă special organizată în acest scop, dispunînd de personal bine instruit, aparate de citit microfilme etc.

Întrucît Congresul CHISA se ţine regulat o dată la trei ani, următoarea manifestare a fost prevăzută pentru anul 1978.

ANTAL ARADI
JANOS ÁDÁM
BEATA VARGA

Proprietățile fizice ale aluminei industriale *

D.C.661.862.22.03

Six types of alumina previously classified by the works by order of their adherence are presented. The physical and chemical parameters are determined and the correlation between dusting and the other parameters is pointed out. Some mathematical formulas are given for the calculus of some parameters starting from the benzenic figure. Various tests at temperatures differing from the ambient one are presented and a new hypothesis concerning the adhesive power of alumina particles has been set forth. The use of some new methods for determining the volumetric weight is suggested.

În afara caracteristicilor fizice și chimice ale aluminei controlate în mod sistematic, proprietățile care influențează prăfuirea aluminei sînt foarte puțin cunoscute, cu toate că acestea au o mare influență nu numai asupra parametrilor tehnologici și economici, ci și asupra condițiilor privind igiena muncii, precum și asupra poluării mediului înconjurător.

Prin metode cristalooptice, s-a demonstrat că gradul de calcinare, obținut în decursul fabricării aluminei influențează în mod semnificativ dimensiunile și forma particulelor de alumină. Conform părerilor emise de un mare număr de specialiști, dimensiunile particulelor de alumină variază în funcție de temperatura de calcinare; în cazul extrem, alumina devine asemănătoare cu un fluid, și din cauza particulelor extrem de mici devine mai prăfuitoare.

Gradul de calcinare în sine nu caracterizează însă prăfuirea aluminei. Cu toate că mulți autori au studiat proprietățile fizice ale aluminei, detaliile acestei probleme însă nu sînt destul de lămurite.

În articol autorii se ocupă de prăfuirea aluminei, precum și de factorii care influențează această proprietate. Autorii și-au îndreptat atenția asupra unor aspecte, care — cu toate că sînt cunoscute de către metalurgiștii practicanți — este posibil să nu fi fost cuprinse în sfera preocupărilor științifice.

În încercările efectuate în legătură cu prăfuirea aluminelor industriale, s-au utilizat alumine ale căror proprietăți de utilizare au fost determinate de către uzinele de electroliză.

Conform caracterizării făcute de uzine, s-a făcut o distincție între alumine „fluide" (proba 1) „bune" (proba 2) „aderente" (probele 3, 4) și „foarte-aderente" (probele 5, 6), adică probele noastre au acoperit întreaga gamă menționată în literatura de specialitate drept fluide și aderente.

Bineînțeles, calificativele date de către uzine reprezintă aprecieri subiective, empirice și, în același timp, specifice uzinelor respective.

Partea experimentală

1. *Analiza chimică*

Datele sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A PROBELOR CERCETATE

Nr.	P.C.	H_2O	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	V_2O_5	P_2O_5	Na_2O
1	0,12	0,50	0,008	0,012	0,006	0,004	0,001	0,56
2	0,10	0,43	0,037	0,051	0,009	0,004	0,004	0,45
3	0,11	0,30	0,016	0,047		+		0,04
4	0,13	0,43	0,052	0,058	0,009	0,003	0,003	0,46
5	0,10	0,44	0,017	0,021	0,006	0,004	0,003	0,46
6	0,14	0,42	0,043	0,061	0,004	+		0,45

2. *Greutatea volumetrică*

Determinarea greutății volumetrice a fost efectuată ca o investigație suplimentară, au fost luate în considerație numai valorile relative ale probelor. Rezultatele determinărilor nu au fost în concordanță cu valorile celorlalți parametri, deci nu a existat posibilitatea de a se trage concluzii.

În continuarea experiențelor efectuate, s-au făcut determinări privind greutatea volumetrică printr-o metodă care în esență constă în determinarea volumului final de sedimentare, în benzen. Aceste încercări au oferit rezultate mai reproductibile și care au fost într-o mai bună concordanță cu valorile celorlalți parametri. Rezultatele sînt date în tabelul 2.

3. *Cifra benzenică*

Sedimentarea aluminei în benzen, a fost studiată, conform practicii utilizate în Ungaria, la o durată

* Institutul de cercetări pentru metale neferoase, Budapesta, R. P. Ungară

de 30 s, însă, în vederea comparării şi cu rezultatele din literatura de specialitate străină, s-au efectuat şi determinări de 60 s. Rezultatele sînt date în tabelul 3.

Tabelul 2

DETERMINAREA GREUTĂŢII VOLUMETRICE, g/l

Nr. crt.	Probe standardizate	Calculul sedimentării finale
1	892,3	869
2	984,6	—
3	794,8	—
4	841	841
5	743,5	555
6	615,3	454
TP-20 *	—	416
TP-5 *	—	412

* Probele TP-20 şi TP-5 sînt alumine speciale, activate, avînd particule mai mici de 20, respectiv 5.

Tabelul 3

CIFRELE BENZENICE

Nr. crt.	Determinarea în 30 s	Determinarea în 60 s
1	13	12,5
2	14	12,5
3	22	18
4	22,5	18,5
5	37	30
6	28	23
TP-20	33	27
TP-5	43	37

4. *Prăfuirea*

Avîndu-se în vedere faptul că pentru astfel de determinări nu există o aparatură standardizată, autorii au construit un dispozitiv pentru experimentare a cărui schemă este dată în figura 1.

Determinările au fost executate la temperaturi identice, cu ajutorul unor curenţi de aer avînd aceeaşi viteză, determinată cu un rotametru. În decursul

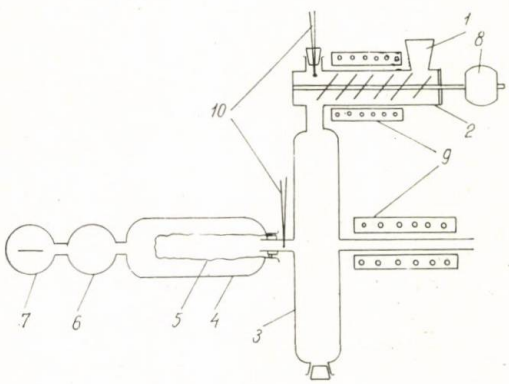


Fig. 1. Aparatură pentru determinarea gradului de prăfuire:

1 — pîlnie; *2* — transportor-melc; *3* — tub de cădere; *4* — tub de aspiraţie; *5* — filtru-sac; *6* — gazometru; *7* — pompă; *8* — motor; *9* — rezistenţă de încălzire; *10* — termometre.

acestor investigaţii s-a conturat ideea de a se efectua determinări privind transformarea în praf la temperaturi diferite de cele ale mediului ambiant. În acest scop s-a înfăşurat melcul transportor al dispozitivului cu un corp de încălzire, încălzind în acelaşi timp şi aerul aspirat. Temperatura amestecului de aer-alumină a fost măsurată cu un termometru cu mercur, dispus pe conducta situată între tubul de cădere şi rezervorul de aspiraţie.

Rezultatele sînt date în tabelul 4. Fiecare cifră reprezintă media a 4—5 determinări.

Tabelul 4

PRĂFUIREA DIFERITELOR SORTURI DE ALUMINĂ, %. ALUMINA ANTRENATĂ DE GAZE, %, LA DIFERITE TEMPERATURI

Nr. crt.	20°C	100°C	200°C
1	14,73	17,13	20,22
2	10,05		
3	1,02		
4	0,93		
5	0,91	2,60	4,74
6	0,68	1,43	2,06
TP-20	0,22	0,63	1,13
TP-5	0,20	0,63	1,17

5. *Unghiul de taluz*

Încercările au fost efectuate la temperaturi diferite de temperatura mediului ambiant.

În acest scop s-a introdus dispozitivul standardizat într-o etuvă, construită în aşa fel încît să se evite curenţii de aer. Dat fiind că placa de sticlă, care servea drept bază pentru depunerea aluminei căzute crăpa foarte des, ea a fost înlocuită cu o placă de fier şlefuită. În consecinţă, valorile unghiului de taluz în valoarea lor absolută s-au modificat, însă ele puteau servi foarte bine pentru compararea diferitelor tipuri de alumină.

Rezultatele sînt date în tabelul 5.

Tabelul 5

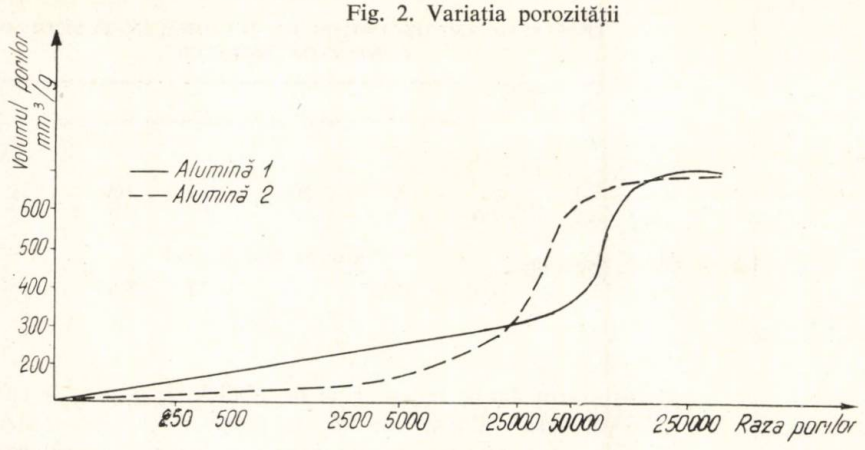
UNGHIUL DE TALUZ AL PROBELOR DE ALUMINĂ CERCETATE

Nr. crt.	20×/	20××/	50××/	100××/	150××/°C
1	29	37,9	35,7	31.—	26,6
2	29,5				
3	41,5				
4	41,5	38,9	36,7	33,1	29,4
5	43,5				
6	49,5	41,1	39,6	37,1	34,6
TP-20		49,7	37,5	17,0	nu se poate măsura
TP-5		48,9	44,2	36,4	idem

6. *Conţinutul în modificarea „alfa"*

Dat fiind că rolul modificării „alfa" este foarte bine definit din punctul de vedere al proprietăţilor fizice — datorită lucrărilor unui număr mare de autori — s-au efectuat numai două analize, privind

Fig. 2. Variaţia porozităţii



două sorturi de alumină, cu proprietăţi de prăfuire extreme. Rezultatele sînt în concordanţă cu direcţia de variaţie cunoscută.

7. *Suprafaţa specifică*

Determinarea suprafeţei specifice a fost efectuată printr-o metodă B.E.T. modificată. Rezultatele sînt date în tabelul 6.

Tabelul 6

SUPRAFAŢA SPECIFICĂ A PROBELOR DE ALUMINĂ CERCETATE ŞI ANALIZA GRANULOMETRICĂ

Nr. crt.	Suprafaţa specifică, m^2/g	Repartiţia granulometrică, microni						
		+45	45—30	30—20	20—10	10—5	5—2	—2
1	17,7±1,9%	56	10,3	25,1	5,8	1,5	1	0,3
2	26,6±2,2%							
3	7,1±1,5%							
4	11,7±3,6%							
5	11,0±1,1%							
6	5,2±2,7%	26	—	17,4	24,1	26,8	5	0,6

8. *Porozitatea*

Rezultatele prezentate în tabelul 6, arată că valorile suprafeţei specifice sînt — într-o măsură oarecare — în contradicţie cu cele aşteptate. Prin urmare a fost necesar să se determine porozitatea probelor, rezultatele fiind reprezentate în figura 2. Determinarea a fost realizată cu ajutorul unui aparat Carlo-Erba tip 70.H.-porozimetru cu mercur, cu presiune mare.

9. *Granulometria*

Încercările au fost efectuate în două etape. În prima etapă s-a determinat, prin cernere, fracţiunea avînd diametrul mai mare de 45 μ, iar în cea de a doua curba de repartiţie a particulelor mai mici de 45 μ. Rezultatele sînt reprezentate în figura 3 şi tabelul 6.

Interpretarea rezultatelor

Pe baza rezultatelor experimentale obţinute se pot trage următoarele concluzii:

— În ceea ce priveşte interdependenţa dintre compoziţia chimică a aluminelor examinate şi diferitele caracteristici fizice examinate, rezultatele nu sînt concludente (fără să putem generaliza această afirmaţie).

— Conţinutul în modificarea „alfa" al aluminelor este — după cum au arătat numeroşi autori — în corelaţie cu forţa de adeziune. (Proba 1: 69% „alfa", proba 5: 82%).

— Înlocuirea greutăţii volumetrice determinate în mod direct cu ajutorul aparaturii standardizate, prin greutatea volumetrică calculată pe baza volumului final de sedimentare are drept consecinţă eliminarea factorilor subiectivi. Rezultatele obţinute prin metoda a doua concordă cu variaţia valorilor forţei de adeziune, precum şi cu cele ale unghiului de taluz.

— Autorii acordă o atenţie deosebită raportului dintre cifra benzenică sau unghiul de taluz şi gradul de prăfuire.

Dacă se transpun valorile cifrelor benzenice sau ale unghiurilor de taluz ale diferitelor alumine pe ordonata unui sistem de coordonate dreptunghiulare, iar cele ale gradului de prăfuire, exprimat în procente,

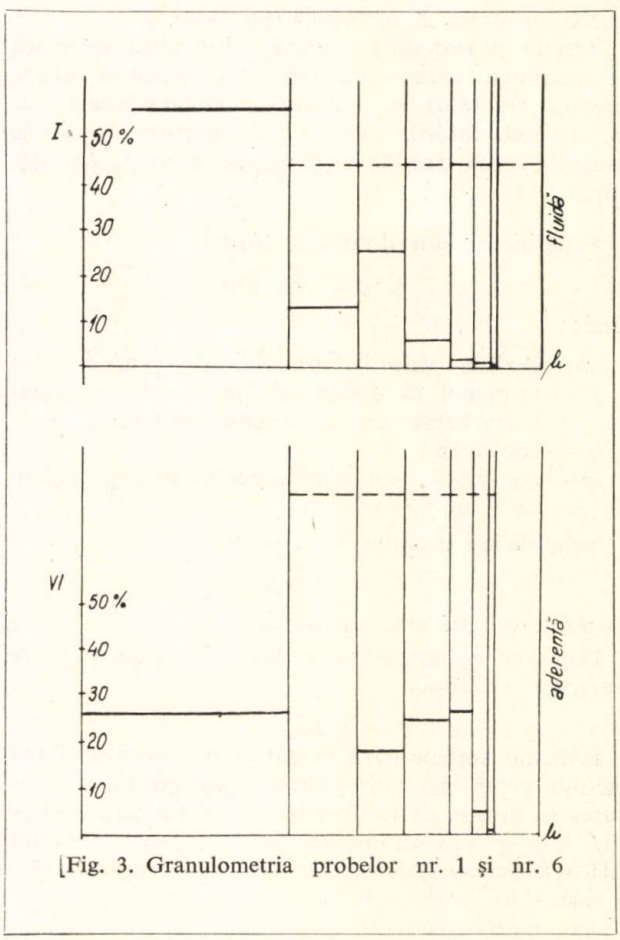


Fig. 3. Granulometria probelor nr. 1 şi nr. 6

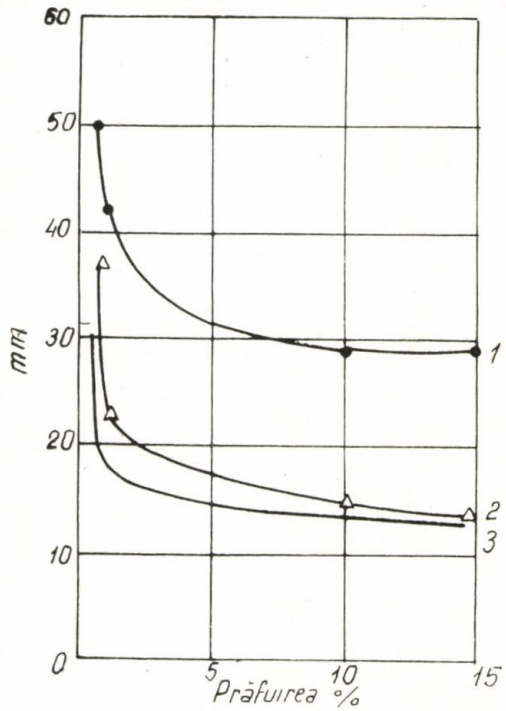


Fig. 4. Variația proprietăților fizice în funcție de prăfuire:
1 — unghi de taluz; *2* — cifra benzenică (30 secunde); *3* — cifra benzenică (60 secunde).

pe abscisă unind punctele corespunzătoare probelor de alumină cu aderență diferită, se vor obține niște curbe, în formă de hiperbolă (figura 4).

Trecînd pe ordonată produsul dintre cifra benzenică și prăfuirea corespunzătoare sau produsul dintre unghiul de taluz și prăfuirea corespunzătoare, iar pe abscisă valorile gradului de prăfuire, punctele unite între ele vor da niște drepte aproape paralele (figura 5).

Ecuațiile acestor drepte au forma:

$$x \cdot y = mx + b$$

unde:

x reprezintă valorile gradului de prăfuire, %;
y — termenul al doilea din produsul menționat (cifra benzenică, sau unghiul de taluz);
b — constantă;
m — constantă, exprimînd în același timp și unghiul de taluz a dreptei.

Simplificînd ecuația cu x, se obține:

$$y = m + b/x$$

care este ecuația unei hiperbole.

Dat fiind că punctele sînt determinate cu o eroare oarecare, se obține:

$$x \cdot y = m \cdot x + b + \Delta H$$

Ridicînd ambele părți la pătrat și procedînd după metoda celor mai mici pătrate, apoi efectuînd derivarea în funcție de valorile lui m și b (deoarece valorile x și y sînt cunoscute) se va ajunge (punînd $\Delta H = 0$) la ecuațiile:

$$mx^2 + bx - x^2y = 0$$
$$mx + nb - xy = 0$$

Tabelul 7

PRĂFUIREA AMESTECURILOR DE ALUMINĂ, ÎN FUNCȚIE DE COMPOZIȚIA PROBELOR

Nr. crt.	Conținutul procentual al componentelor în amestec					
1	0	25	50	75	100	%
2	100	75	50	25	0	%
	Prăfuirea determinată					
	0,91	1,98	3,74	8,70	14,93	%

Din datele înregistrate în tabelele 3, 4 și 5, se calculează valorile lui x^2, $x \cdot y$, și $x^2 \cdot y$, iar sumele acestor valori, se înlocuiesc în ecuația precedentă. Valoarea lui „n" în ecuație, reprezintă numărul experiențelor, respectiv al rezultatelor utilizate pentru calcul. În acest caz este 6.

Rezultatele calculelor, în condițiile de viteză a aerului, aparaturii și temperaturii folosite sînt:

Unghiul de taluz $= 28{,}08 + 13{,}71\%$ prăfuire

Cifra benzenică 30″ $= 12{,}26 + 13{,}51\%$ prăfuire

Cifra benzenică 60″ $= 11{,}80 + 9{,}02\%$ prăfuire

În cazul cînd în condițiile menționate în timpul determinării gradului de prăfuire, totalitatea aluminei ar fi antrenată de către curentul de aer, adică pentru o prăfuire de 100%, rezultatele ar fi, de exemplu:
Unghiul de taluz: $28{,}09 + 13{,}71/100 = 28{,}22°$

Această valoare corespunde cu asimptota orizontală a hiperbolei, cu toate consecințele matematice și fizice. Același calcul, efectuat pentru cifrele benzenice (30″, precum și 60″), va da valorile-limită 12,39, respectiv 11,89 mm.

Păstrînd deci neschimbate dispozitivul, viteza aerului, compoziția gazului și temperatura, se va putea calcula, pornind de la valoarea gradului de prăfuire,

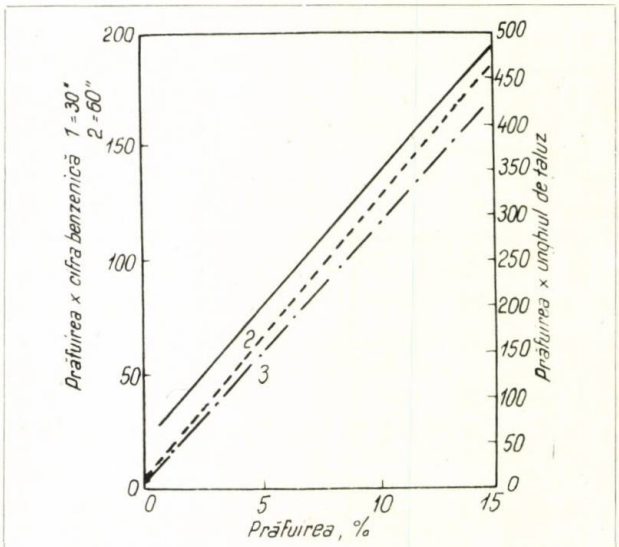


Fig. 5. Variația produsului unor proprietăți fizice în funcție de gradul de prăfuire:
1 — prăfuirea × cifra benzenică 30″; *2* — prăfuirea × cifra benzenică 60″; *3* — prăfuirea × unghiul de taluz.

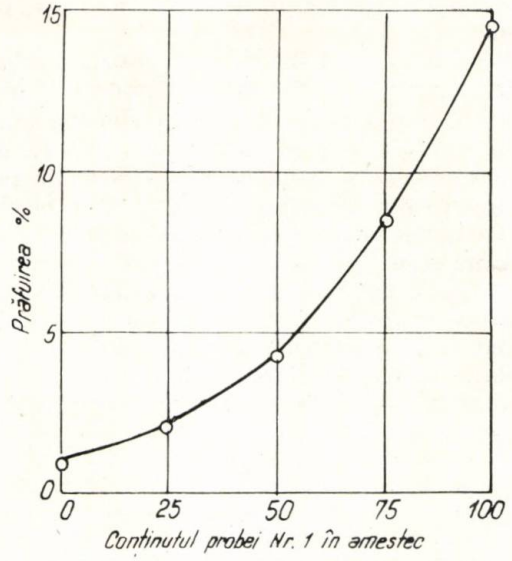


Fig. 6. Prăfuirea unor amestecuri de alumină.

valoarea unghiului de taluz sau a cifrei benzenice și invers. Așadar, cunoscînd valoarea cifrei benzenice, valoare mai ușor de determinat — se pot obține date cantitative asupra gradului de prăfuire relativă, precum și asupra unghiului de taluz al aluminei cercetate.

Rezultatele arătate ne-au condus la efectuarea unor determinări privind gradul de prăfuire al unor amestecuri de alumină, formate din componente cu grade diferite de prăfuire. În acest scop autorii au utilizat aluminele nr. 1 și 5. Rezultatele au fost redate în figura 6, respectiv tabelul 7.

Încercările menționate au fost efectuate la temperatură ambiantă, însă orice metalurgist știe că alumina fierbinte, atunci cînd iese din cuptorul de calcinare, curge întocmai ca apa.

S-au efectuat determinări asupra gradului de prăfuire în funcție de temperatură. După cum se poate vedea din tabelul 4, temperatura influențează mult prăfuirea, aceasta crescînd cu mărirea temperaturii. Unghiul de taluz variază în sens invers, adică descrește cu creșterea temperaturii (figura 7 și 8).

Tabelul 8

ABSORBȚIA GAZELOR PE DIFERITE PROBE DE ALUMINĂ

Nr. crt.	Supr. spec., m^2/g	Adsorbția O_2		Adsorbția N_2	
		cm^3/g	cm^3/m^2	cm^3/g	cm^3/m^2
1	17,7	1,24	0,0701	4,945	0,279
6	5,2	0,372	0,0715	1,48	0,284

Această observație este în contradicție cu teoria susținută de mai mulți autori, potrivit căreia unghiul de taluz ar fi determinat direct de către forma cristalină a particulelor de alumină. Or, autorii au efectuat încercările într-un domeniu de temperatură cuprins între 20 și 200°C. La limita superioară de temperatură utilizată, determinarea unghiului de taluz a fost imposibilă deoarece alumina s-a scurs pe placă, ca un lichid.

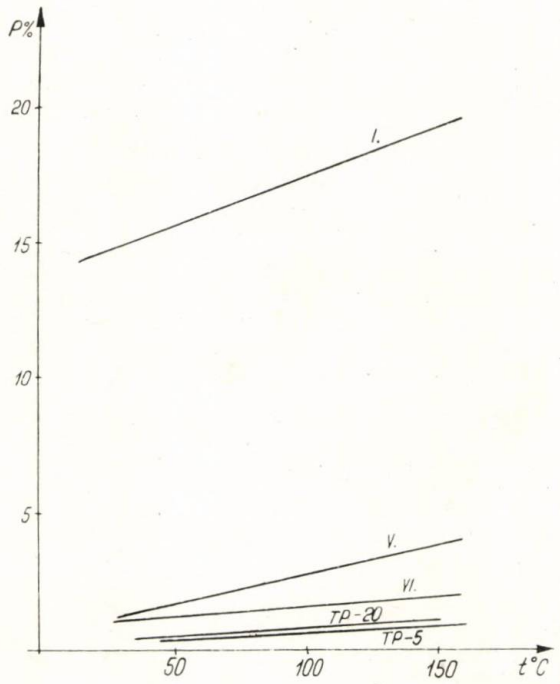


Fig. 7. Prăfuirea în funcție de temperatură.

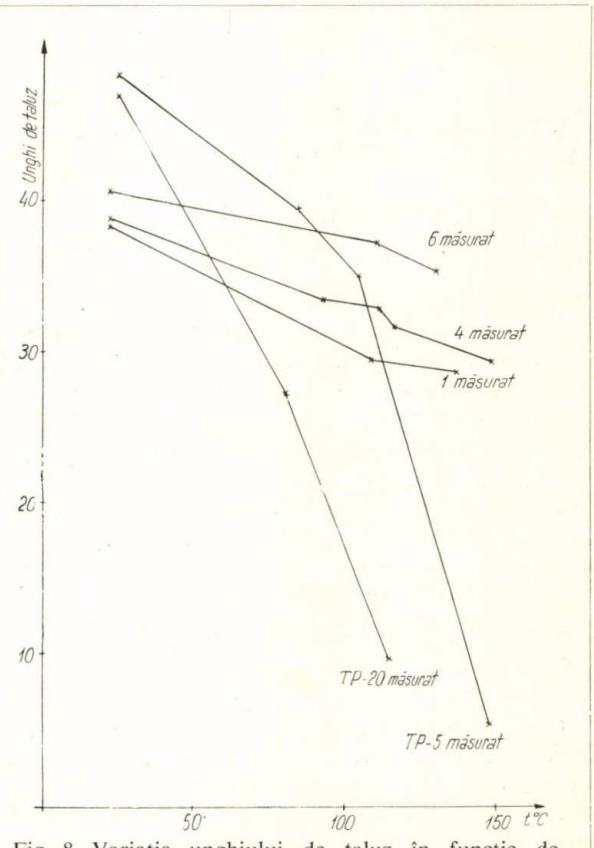


Fig. 8. Variația unghiului de taluz în funcție de temperatură.

În acest interval de temperatură însă, structura cristalină și forma particulelor nu se schimbă. Baza fizică a acestor teorii este deci anulată.

S-a emis ipoteza, că umiditatea adsorbită pe suprafața particulelor ar constitui factorul care influențează aderența aluminei. Urmărind elucidarea acestei probleme, s-a studiat o alumină care a fost încălzită pînă la greutate constantă (temperatura de încălzire 115°C), și apoi răcită în exicator. După acest tratament, unghiul de taluz a rămas neschimbat.

Observînd granulometria aluminelor „fluide" și „aderente" (probele 1 și 6) reprezentată în figura 3, cifrele referitoare la suprafața specifică (tabelul 7), precum și datele privind porozitatea (figura 2) se remarcă faptul că valorile suprafeței specifice și ale repartiției granulometrice nu sînt în concordanță. Determinarea porozității a dus la concluzia că aluminele avînd o suprafață specifică mai mare sînt mai poroase, deși particulele acestora sînt mai mari.

Cu ajutorul unui exhalograf s-a examinat cantitatea de aer adsorbită pe suprafața particulelor, rezultatele fiind redate în tabelul 8.

Știind că, prin condițiile determinării, 1 cm^3 oxigen acoperă o suprafață de 3,97 cm^2, iar 1 cm^3 azot acoperă o suprafață de 4,352 cm^2, se pot calcula suprafețele acoperite în realitate de către gaz, și anume:

Proba nr. 1 1,485 m^2/m^2 suprafață de alumină;

Proba nr. 6 1,513 m^2/m^2 suprafață de alumină

respectiv, suprafața acestor două alumine este acoperită aproape în mod identic cu o peliculă de gaz de o moleculă și jumătate (în limitele de precizie ale încercărilor efectuate de autor). Este posibil ca, din loc în loc, una și aceeași moleculă să fie adsorbită de către două particule de alumină învecinate. În funcție de forma geometrică și de suprafață, această absorbție poate fi mai puternică sau mai slabă, provocînd astfel o aderență diferită la diferitele sorturi de alumină. Această ipoteză ar da totodată un răspuns referitor la variația forței de adeziune în funcție de temperatură.

*

Ținem să exprimăm recunoștința noastră direcției Institutului de cercetări pentru metale neferoase — Budapesta, pentru interesul purtat față de cercetările noastre.

Dorim să mulțumim lui A. Imre și T. Lakatoș pentru determinările de granulometrie și de absorbție de gaze.

La executarea încercărilor tehnologice necesare pentru prezenta lucrare au contribuit mult colaboratorii noștri, în special L. Benkö.

* * *

brevete

PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA BORAXULUI ANHIDRU GREU

BREVET R.S.R. Nr. 58.010

Invenția se referă la un procedeu pentru obținerea boraxului cu densitatea de circa 1,5 g/cm^3, plecînd de la borax anhidru cu densitatea de 0,3 g/cm^3.

Procedeele cunoscute prezintă o serie de dezavantaje legate de complexitatea instalațiilor, impusă de agresivitatea boraxului topit și de utilizarea temperaturilor ridicate.

Procedeul, conform invenției, înlătură aceste dezavantaje prin aceea că, în scopul obținerii unui borax cu densitate peste 1,5 g/cm^3, supune boraxul anhidru ușor, cu densitate de 0,3 g/cm^3, unei presiuni de 500—1 000 kg/cm^2, într-o matriță din oțel, încălzită la 150—350°C.

Produsul obținut poate fi folosit în industria sticlei și a emailurilor.

Dosar nr. 67.327
Data înregistrării: 17.06.1971
Data publicării: 25.03.1975

Ind. cl.: C 01 b 35/00
Cl.: 12 i, 35/00
C.Z.U.: 661.652

AUTOR:
Ing. Ana Maria Tulia Socolescu

TITULAR:
Întreprinderea de medicamente-București

PROCEDEU DE OBȚINERE A ACIDULUI FLUORHIDRIC REACTIV PENTRU ANALIZE ȘI UZ ELECTRONIC

BREVET R.S.R. Nr. 58.586

Invenția se referă la un procedeu de obținere a acidului fluorhidric reactiv de puritate înaltă, pentru analiză și uz electronic, sau pentru alte domenii, de concentrație 38—40%, 50±2% și alte concentrații, pornind de la soluții de acid fluorhidric tehnic sau de acid fluorhidric condensat (anhidru).

În scopul blocării impurităților din acidul fluorhidric tehnic, sub forma unor complecși stabili în condițiile distilării, se adaugă ioni de Na^+, K^+, NH_4^+, Pb^{2+}, Al^{3+}, sub formă de săruri ale unor acizi slabi, ca CO_3^{2-}, oxizi, baze sau săruri bazice.

Procedeul conform invenției are un mod de lucru foarte simplu și duce la obținerea unui produs de puritate avansată, de orice concentrație.

Dosar nr. 69.118
Data înregistrării: 20.12.1971
Data publicării: 30.06.1975

Int. cl.: C01 B7/22
Cl.: 121, 7/22

AUTORI:
Teodor Sala
Ioana Ecat. Petrescu
Teodor Dragomirescu
Mircea Radu Petrescu
Maria Sala

TITULAR:
Întreprinderea de medicamente-București

CONSTANTIN CALISTRU
ILIE SIMINICEANU
CAROLINA HAGIU
CORNELIU PETRILĂ

Stabilirea bilanțurilor în procesul obținerii gazului brut pentru sinteza amoniacului

II. Procesul de reformare a metanului treapta a II-a

D.C. 661.53

The algebraic equations for the mass and thermic balance as well as the equations of the thermodynamic equilibrium for the global process of methane reforming gradient II have been established. The mathematical model corresponding to the development of the process at the chemical equilibrium is programmed in FORTRAN on a FELIX C 256 computer. The data obtained show the influence of initial temperature and of pressure on the transformation degrees at equilibrium as well as on the corresponding final temperature.

Într-o lucrare anterioară [1] s-a cercetat procesul de reformare catalitică a metanului cu vapori de apă în treapta I. Treapta a II-a de reformare a metanului este puțin studiată și în literatura de specialitate există foarte puține date [2, 5].

În această lucrare se elaborează ecuațiile algebrice de bilanț de masă și termic, precum și ecuațiile echilibrului termodinamic, în procesul de reformare treapta a II-a. Pe baza acestor ecuații se stabilește modelul matematic corespunzător desfășurării procesului la echilibrul chimic. Modelul matematic astfel conceput se programează în FØRTRAN pe un calculator FELIX C 256. Se obțin valorile numerice ale gradelor de transformare la echilibru pentru diferite presiuni și temperaturi inițiale. Aceste date permit controlul și perfecționarea reactorului industrial.

Elaborarea ecuațiilor algebrice de bilanț

În treapta a II-a a reformării metanului cu vapori de apă au loc două procese unitare distincte: procesul de ardere și procesul conversiei catalitice [2, 5]. Ecuația caracteristică a procesului de ardere, proces tip amestecare moleculară — reacție chimică, are forma:

$$[H_2 + CO + CO_2 + CH_4 + H_2O + A'']_g + [O_2 + N_2 + A'']_g \rightarrow$$
$$\rightarrow [H_2 + CO + CO_2 + CH_4 + H_2O + N_2 + A'']_g \quad (1)$$

iar cea a procesului de conversie catalitică a metanului este:

$$[H_2 + CO + CO_2 + CH_4 + H_2O + N_2 + A'']_g + [K]_s \rightarrow$$
$$\rightarrow [H_2 + N_2 + CO + CO_2 + CH_4 + H_2O + A'']_g + [K]_s \quad (2)$$

Ecuațiile algebrice de bilanț pot fi elaborate pentru fiecare dintre procesele componente reprezentate prin ecuațiile caracteristice (1) și (2), precum și pentru procesul global care are loc în întregul reactor. Ecuația caracteristică a procesului global este:

$$[H_2 + CO + CO_2 + CH_4 + H_2O + A'']_g + [O_2 + N_2 + A'']_g +$$
$$+ [K]_s \rightarrow [H_2 + N_2 + CO + CO_2 + CH_4 + H_2O + A'']_g + [K]_s \quad (3)$$

Datorită dificultăților întîmpinate la măsurarea compoziției masei de reacție în compartimentul de ardere, se elaborează, într-o primă etapă, ecuațiile de bilanț al procesului global, (3). Pentru aceasta se consideră, pe baza unor cercetări preliminare, următoarele ecuații stoichiometrice independente [7, 8]:

$$H_2 + 1/2\ O_2 = H_2O \quad (4)$$

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2 \quad (5)$$

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \quad (6)$$

Pentru a facilita obținerea celor mai simple ecuații algebrice de bilanț de masă în procesul global, s-au ales, corespunzător celor trei reacții chimice independente, gradele de transformare a oxigenului, metanului și, respectiv, oxidului de carbon. Relațiile de definiție corespunzătoare celor trei grade de transformare sînt:

$$\eta_{O_2} = \frac{n_{O_2}^{(01)} - n_{O_2}^{(1)}}{n_{O_2}^{(01)}} = \frac{n_{H_2}^{(01)} - n_{H_2}^{(1)}}{2\ n_{O_2}^{(01)}} = \frac{n_{H_2O}^{(1)} - n_{H_2O}^{(01)}}{n_{O_2}^{(01)}} \quad (7)$$

$$\eta_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}^{(02)} - n_{CH_4}^{(2)}}{n_{CH_4}^{(02)}} = \frac{n_{H_2O}^{(02)} - n_{H_2O}^{(2)}}{n_{CH_4}^{(02)}} =$$
$$= \frac{n_{CO}^{(2)} - n_{CO}^{(02)}}{n_{CH_4}^{(02)}} = \frac{n_{H_2}^{(2)} - n_{H_2}^{(02)}}{3\ n_{CH_4}^{(62)}} \quad (8)$$

$$\eta_{CO} = \frac{n_{CO}^{(03)} - n_{CO}^{(3)}}{n_{CO}^{(03)}} = \frac{n_{H_2O}^{(03)} - n_{H_2O}^{(3)}}{n_{CO}^{(03)}} =$$
$$= \frac{n_{CO_2}^{(3)} - n_{CO_2}^{(03)}}{n_{CO}^{(03)}} = \frac{n_{H_2}^{(3)} - n_{H_2}^{(03)}}{n_{CO}^{(03)}} \quad (9)$$

Avînd în vedere felul cum s-au scris ecuațiile stoichiometrice independente, se deduc relațiile intermediare:

$$n_{O_2}^0 = n_{O_2}^{(01)} \qquad n_{O_2} = n_{O_2}^{(1)} \qquad n_{H_2} = n_{H_2}^{(3)}$$

Tabelul 1

ECUAȚIILE ALGEBRICE DE BILANȚ DE MASĂ PENTRU PROCESUL GLOBAL

Nr. crt.	Forma A	Forma B
1	$n_{CH_4} = n^0_{CH_4} - n^0_{CH_4}\alpha$	$n_{CH_4} = n^0_{CH_4}(1-\alpha)$
2	$n_{CO} = n^0_{CO} + n^0_{CH_4}\alpha - n^0_{CO}\gamma - n^0_{CH_4}\beta$	$n_{CO} = n^0_{CH_4}(\dot{x}^0_{CO} + \alpha - \dot{x}^0_{CO}\gamma - \beta)$
3	$n_{H_2O} = n^0_{H_2O} + 2\,n^0_{O_2}\delta - n^0_{CH_4}\alpha - n^0_{CO}\gamma - n^0_{CH_4}\beta$	$n_{H_2O} = n^0_{CH_4}(\dot{x}^0_{H_2O} + 2\,\dot{x}^0\delta - \alpha - \dot{x}^0_{CO}\gamma - \beta)$
4	$n_{H_2} = n^0_{H_2} + 3\,n^0_{CH_4}\alpha + n^0_{CO}\gamma + n^0_{CH_4}\beta - 2\,n^0_{O_2}\delta$	$n_{H_2} = n^0_{CH_4}(\dot{x}^0_{H_2O} + 3\alpha + \dot{x}^0_{CO}\gamma + \beta - 2\,\dot{x}^0_{O_2}\delta)$
5	$n_{CO_2} = n^0_{CO_2} + n^0_{CO}\gamma + n^0_{CH_4}\beta$	$n_{CO_2} = n^0_{CH_4}(\dot{x}^0_{CO_2} + \dot{x}^0_{CO}\gamma + \beta)$
6	$n_{O_2} = n^0_{O_2} - n^0_{O_2}\delta$	$n_{O_2} = n^0_{CH_4}(\dot{x}^0_{O_2} - \dot{x}^0_{O_2}\delta)$
7	$n_{N_2} = n^0_{N_2}$	$n_{N_2} = n^0_{CH_4}\dot{x}^0_{N_2}$
8	$n_{A''} = n^0_{A''}$	$n_{A''} = n^0_{CH_4}\dot{x}^0_{A''}$
9	$n_T = n^0_T(1+2\,x^0_{CH_4}\alpha - x^0_{O_2}\delta)$	$n_T = n^0_{CH_4}(A + \dot{x}^0_{O_2}(1-\delta) + 2\alpha)$

Tabelul 2

ECUAȚIILE ALGEBRICE DE BILANȚ DE MASĂ PENTRU PROCESUL GLOBAL LA ECHILIBRUL CHIMIC

Nr. crt.	Forma A	Forma B
1	$n_{CH_4} = n^0_{CH_4} - n^0_{CH_4}\alpha$	$n_{CH_4} = n^0_{CH_4}(1-\alpha)$
2	$n_{CO} = n^0_{CO} + n^0_{CH_4}\alpha - n^0_{CO}\,\delta - n^0_{CH_4}\beta$	$n_{CO} = n^0_{CH_4}(\dot{x}^0_{CO} + \alpha - \beta - \dot{x}^0_{CO}\gamma)$
3	$n_{H_2O} = n^0_{H_2O} + 2\,n^0_{O_2} - n^0_{CH_4}\alpha - n^0_{CO}\gamma - n^0_{CH_4}\beta$	$n_{H_2O} = n^0_{CH_4}(\dot{x}^0_{H_2O} + 2\,\dot{x}^0_{O_2} - \dot{x}^0_{CO_2}\gamma - \alpha - \beta)$
4	$n_{H_2} = n^0_{H_2} + 3\,n^0_{CH_4}\alpha + n^0_{CO}\gamma + n^0_{CH_4}\beta - 2\,n^0_{O_2}$	$n_{H_2} = n^0_{CH_4}(\dot{x}^0_{H_2} + \dot{x}^0_{CO}\gamma - 2\,\dot{x}^0_{O_2} + 3\alpha + \beta)$
5	$n_{CO_2} = n^0_{CO_2} + n^0_{CO}\gamma + n^0_{CH_4}\beta$	$n_{CO_2} = n^0_{CH_4}(\dot{x}^0_{CO_2} + \dot{x}^0_{CO}\gamma + \beta)$
6	$n_{N_2} = n^0_{N_2}$	$n_{N_2} = n^0_{CH_4}\dot{x}^0_{N_2}$
7	$n_{A''} = n^0_{A''}$	$n_{A''} = n^0_{CH_4}\dot{x}^0_{A''}$
8	$n_T = n^0_T(1+2\,x^0_{CH_4}\alpha)$	$n_T = n^0_{CH_4}(A + 2\alpha)$

unde $A = 1 + \dot{x}^0_{CO} + \dot{x}^0_{CO_2} + \dot{x}^0_{H_2} + \dot{x}^0_{H_2O} + \dot{x}^0_{N_2} + \dot{x}^0_{O_2} + \dot{x}^0_{A''}$

$$n^0_{H_2O} = n^{(01)}_{H_2O} \qquad n^{(1)}_{H_2O} = n^{(02)}_{H_2O} \qquad n_{CH_4} = n^{(2)}_{CH_4}$$
$$n^0_{H_2} = n^{(01)}_{H_2} \qquad n^{(2)}_{H_2O} = n^{(03)}_{H_2O} \qquad n_{CO_2} = n^{(3)}_{CO_2} \tag{10}$$
$$n^0_{CH_4} = n^{(02)}_{CH_4} \qquad n_{H_2O} = n^{(3)}_{H_2O} \qquad n^{(03)}_{CO} = n^{(2)}_{CO}$$
$$n^0_{CO_2} = n^{(03)}_{CO_2} \qquad n^{(1)}_{H_2} = n^{(02)}_{H_2} \qquad n_{CO} = n^{(3)}_{CO}$$
$$n^0_{CO} = n^{(02)}_{CO} \qquad n^{(2)}_{H_2} = n^{(03)}_{H_2}$$

Prin intermediul relațiilor (7), (8), (9) și (10) și introducînd notațiile:

$$\eta_{CH_4} = \alpha,\ \eta_{CH_4}\ \eta_{CO} = \beta,\ \eta_{O_2} = \delta,\ \eta_{CO} = \gamma$$

se obțin ecuațiile de bilanț al componentelor indicate în tabelul 1.

În condițiile echilibrului chimic, $\delta = 1$, iar $n_{O_2} = 0$ și ecuațiile de bilanț de masă capătă forma indicată în tabelul 2.

Procesul global de reformare secundară a metanului este exoterm. Ecuația generală a bilanțului termic al fazei gazoase în procesul global are forma:

$$(\Delta H)_O + (\Delta_R H) = (\Delta H) + (\Delta H)_P \tag{11}$$

sau:

$$(\Delta_R H)^* = (\Delta H) - (\Delta H)_O$$

Pentru concretizarea ecuației bilanțului termic se ține seama numai de influența temperaturii asupra mărimilor termice, deoarece datele existente dovedesc faptul că influența presiunii poate fi neglijată [9]. Pentru toate calculele termice s-au folosit datele indicate în lucrarea [1] prin intermediul tabelului 3, completate cu datele referitoare la azot și la oxigen [10].

Ținînd seamă de efectele termice ale reacțiilor (4), (5) și (6) și de ecuațiile algebrice de bilanț de masă din tabelul 1.B. efectul termic global se exprimă prin relația:

$$(\Delta_R H) = n^0_{CH_4}\left[1/2\ x^0_{O_2}\ (\Delta_R H)' + \alpha\,(\Delta_R H)'' + (\dot{x}^0_{CO}\gamma + \beta - \alpha)\,(\Delta_R H)'''\right] \tag{12}$$

Expresiile pentru calculul mărimilor $(\Delta_R H)''$ și $(\Delta_R H)'''$ au fost stabilite într-o lucrare anterioară [1]. În mod analog se obține următoarea relație pentru calculul efectului termic al reacției (4):

$$(\Delta_R H)' = -57011{,}1 - 2{,}791\ T + 0{,}4675\cdot 10^{-3}\ T^2 + 0{,}1245\cdot 10^{-6}\ T^3 \tag{13}$$

iar ecuația (12) devine:

$$(\Delta_R H)/n^0_{H_2} = 55\,265\ \alpha - 10\,080\ (\beta + x^0_{CO} - \beta/\alpha) - 28\,505{,}5\ \dot{x}^0_{O_2} + [15{,}988 + 0{,}261\ (\beta + \dot{x}^0_{CO}\ \beta/\alpha) - 1{,}395\ \dot{x}^0_{O_2}]\cdot T + [-11{,}032\ \alpha + 2{,}063\ (\beta + \dot{x}^0_{CO}\ \gamma) + 0{,}2337\ \dot{x}^0_{O_2}]\ 10^{-3}\ T^2 + [2{,}093\ \alpha - 0{,}668\ (\beta + \dot{x}^0_{CO}\ \gamma) + 0{,}0622\ \dot{x}^0_{O_2}]10^{-6}\ T^3 \quad (14)$$

Mărimile (ΔH) și $(\Delta H)_0$ se calculează pe baza expresiilor:

$$(\Delta H) = \sum_{i=1}^{7} n_{Ai}\ H_{Ai} \quad (15)$$

$$(\Delta H)_0 = \sum_{i=1}^{8} n^0_{Ai}\ H^0_{Ai} \quad (16)$$

Aceste expresii se concretizează pe baza ecuației caracteristice (3) și a datelor termodinamice din literatură [1, 10]. Relațiile obținute, împreună cu relația (14), se introduc în ecuația (11), obținîndu-se în final ecuația bilanțului termic:

$$[0{,}677\ \alpha + \dot{x}^0_{O_2}(0{,}008\ \delta - 0{,}1938) - C_0]\cdot 10^{-6}\ T^3 + [-2{,}067\ \alpha + \dot{x}^0_{O_2}\ (1{,}6067 - 2{,}308\ \delta) - B_0]\cdot 10^{-3}\ T^2 + [-0{,}254\ \alpha + \dot{x}^0_{O_2}\ (4{,}865 - 0{,}6785\ \delta) - A_0]\ T + 10^{-6}\ C_0\cdot T_0^3 + 10^{-3}\ B_0\ T_0^2 + A_0\ T_0 + 59\,348\ \alpha - 9834\ (\beta + \dot{x}^0_{CO}\beta/\alpha) - \dot{x}^0_{O_2}\ (30\,486{,}1 - 408\ \delta) - \dot{x}^0_{A''}\int_{T_0}^{T} C_{pA''}\ dT \quad (17)$$

unde:

$$A_0 = 3{,}422 + 6{,}250\ \dot{x}^0_{CO} + 6{,}850\ \dot{x}^0_{CO_2} + 6{,}880\ \dot{x}^0_{H_2} + 7{,}219\ \dot{x}^0_{H_2O} + 6{,}26{,}\dot{x}^0_{O_2} + 6{,}76\ \dot{x}^0_{N_2}$$

$$B_0 = 8{,}922 + 1{,}045\ \dot{x}^0_{CO} + 4{,}266\ \dot{x}^0_{CO_2} + 0{,}033\ \dot{x}^0_{H_2} + 1{,}187\ \dot{x}^0_{H_2O} + 1{,}373\ \dot{x}^0_{O_2} + 0{,}303\ \dot{x}^0_{N_2} \quad (18)$$

$$C_0 = -1{,}388 - 0{,}153\ \dot{x}^0_{CO_2} - 0{,}825\ \dot{x}^0_{CO_2} + 0{,}093\ \dot{x}^0_{H_2} + 0{,}089\ \dot{x}^0_{H_2O} - 0{,}256\ \dot{x}^0_{O_2} + 0{,}043\ \dot{x}^0_{N_2}$$

Analiza procesului la echilibrul chimic

Ecuațiile echilibrului termodinamic ale procesului global se stabilesc pe baza reacțiilor (4), (5) și (6). Deoarece reacția (4) este ireversibilă, se iau în considerație numai constantele de echilibru ale reacțiilor (5) și (6). Făcînd apel la ecuațiile algebrice de bilanț de masă din tabelul 2, se obțin în final ecuațiile echilibrului termodinamic:

$$K_{p_{(5)}} = \frac{(\dot{x}^0_{CO} - \dot{x}^0_{CO}\ \beta/\alpha + \alpha - \beta)(\dot{x}^0_{H_2} + \dot{x}^0_{CO}\ \beta/\alpha - 2\dot{x}^0_{O_2} + 3\alpha + \beta)^3\ p^2}{(1-\alpha)(\dot{x}^0_{H_2O} - \dot{x}^0_{CO}\ \beta/\alpha + 2\dot{x}^0_{O_2} - \alpha - \beta)(A + 2\alpha)^2} \quad (19)$$

$$K_{p_{(6)}} = \frac{(\dot{x}^0_{CO_2} + \dot{x}^0_{CO}\ \beta/\alpha + \beta)(\dot{x}^0_{H_2} + \dot{x}^0_{CO}\ \beta/\alpha - 2\dot{x}^0_{O_2} + 3\alpha + \beta)}{(\dot{x}^0_{CO} + \alpha - \beta - \dot{x}^0_{CO}\ \beta/\alpha)(\dot{x}^0_{H_2O} - \dot{x}^0_{CO}\ \beta/\alpha + 2\dot{x}^0_{O_2} - \alpha - \beta)} \quad (20)$$

unde:

$$A = 1 + \dot{x}^0_{CO} + \dot{x}^0_{CO_2} + \dot{x}^0_{H_2} + \dot{x}^0_{H_2O} + \dot{x}^0_{N_2}$$

Ecuațiile constantelor de echilibru sînt cele indicate în lucrarea anterioară [1]. Modelul matematic al procesului la echilibrul chimic este constituit din ecuațiile (19) și (20), precum și din ecuația bilanțului termic, care, pentru $\delta = 1$, are forma:

$$(0{,}677\ \alpha - 0{,}1858\ \dot{x}^0_{O_2} - C_0)\ 10^{-6}\ T^3 + (-2{,}063\ \alpha - 0{,}7013\ \dot{x}^0_{O_2} - B_0)\cdot 10^{-3}\ T^2 + (-0{,}254\ \alpha + 4{,}187\ \dot{x}^0_{O_2} - A_0)\ T + 10^{-6}\ C_0\ T_0^3 + 10^{-3}\ B_0\ T_0^2 + A_0 T_0 + 59\,348\ \alpha - 9834\ (\beta + \dot{x}^0_{CO}\ \gamma) - 30078{,}1\ \dot{x}^0_{O_2} - x^0_{A''}\int_{T_0}^{T} C_{pA''}\ dT = 0 \quad (21)$$

Sistemul ecuațiilor (19), (20) și (21) poate fi scris sub forma:

$$\begin{aligned} F_1(\alpha, \beta, T) &= 0 \\ F_2(\alpha, \beta, T) &= 0 \\ F_3(\alpha, \beta, T) &= 0 \end{aligned} \quad (22)$$

sau vectorial:

$$F(\times) = 0 \quad (23)$$

unde:

$\times$ este vectorul $t_{(F_1,F_2,F_3)}$;
o — vectorul nul $t_{(0,0,0)}$;
F — vectorul $t_{(F_1,F_2,F_3)}$.

Pentru rezolvarea sistemului (23) se utilizează o variantă a metodei Newton-Raphson [11, 12]. Metoda se bazează pe liniarizarea locală a funcțiilor F_i, căutînd iterativ soluția după o relație de forma:

$$\times^{i+1} = \times^i + \rho\delta i \quad (24)$$

Vectorul corecțiilor, δ, se obține prin rezolvarea sistemului liniar:

$$F(\times^i) + J^i\ \delta^i = 0 \quad (25)$$

unde J^i este jacobianul lui F în punctul $\times^i$. Factorul de amortizare ρ este ales la fiecare iterație în intervalul (0, 1), astfel încît în punctul $\times^{i+1}$ să se obțină o reducere a normei euclidiene a vectorului F, ceea ce înseamnă, de fapt, apropierea de soluție. În ecuația (24) se pleacă de la un punct inițial $\times^0$ ales în domeniul permis al variabilelor $\times_i$, dar cît mai aproape de soluție. Utilizînd un set convenabil de puncte inițiale s-a rezolvat sistemul (23) pentru mai multe valori ale parametrilor P, T și $\dot{x}^0_{A_i}$ valori care includ condițiile reale de funcționare ale instalațiilor moderne de acest tip. Programul scris în FØRTRAN are structura din figura 1.

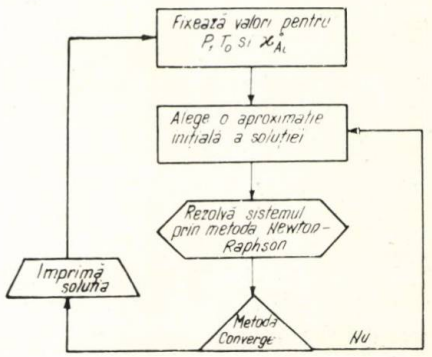


Fig. 1. Structura programului.

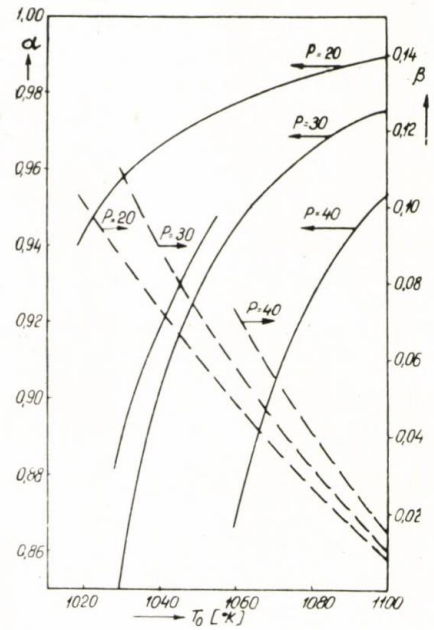


Fig. 2. Variația gradelor de transformare α și β cu temperatura inițială T_0, la diferite presiuni.

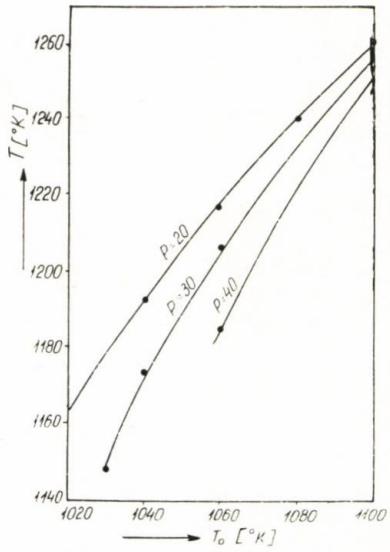


Fig. 3. Variația temperaturii finale cu temperatura inițială la diferite presiuni.

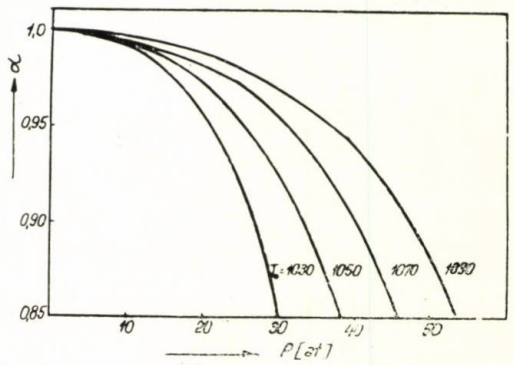


Fig. 4. Variația gradului de transformare cu presiunea la diferite temperaturi inițiale.

În figurile 2, 3 și 4 sînt prezentate cele mai importante rezultate care ilustrează influența temperaturii inițiale T_0 și a presiunii P asupra gradelor de transformare α și β și a temperaturii finale T. Aceste rezultate s-au obținut pentru o compoziție inițială exprimată prin următoarele valori numerice ale rapoartelor molare: $\dot{x}^0_{CO} = 0{,}825$; $\dot{x}^0_{CO_2} = 1{,}175$; $\dot{x}^0_{H_2} = 0{,}710$; $\dot{x}^0_{N_2} = 3{,}16$; $\dot{x}^0_{O_2} = 0{,}845$ și $\dot{x}^0_{H_2O} = 8{,}650$.

Concluzii

1. S-au elaborat ecuațiile algebrice de bilanț de masă și termic, precum și ecuațiile echilibrului termodinamic pentru procesul global de reformare a metanului treapta a II-a;

2. Modelul matematic corespunzător desfășurării procesului la echilibrul chimic s-a programat în FØRTRAN, pe un calculator FELIX C 256. Datele obținute permit controlul și perfecționarea reactorului industrial.

Notații și indici

C_p	— căldura specifică molară, kcal/kmol grd;
$(\Delta H)_0$, (ΔH)	— entalpiile masei de reacție inițiale și finale, kcal/h;
$(\Delta_R H)'$, $(\Delta_R H)''$, $(\Delta_R H)'''$	— efectele termice ale reacțiilor (4), (5), (6), kcal/kmol;
$(\Delta_R H)$	— efectul termic global, kcal/h;
$(\Delta H)_P$	— pierderile de căldură, kcal/h;
$K_{p(r)}$	— constanta de echilibru a reacției (r);
n_{A_i}	— numărul de moli ai componentului A_i, kmol/h;
P	— presiunea totală în sistem, at;
x_{A_i}	— fracția molară a componentului A_i, kmol/kmol;
$\dot{x}_{A_i}$	— raportul molar al componentului A_i, kmol. A/kmol. CH_4;
$t(\quad)$	— transpunerea vectorului;
$\times$	— vectorul necunoscutelor;
F	— vectorul funcțiilor;
J	— matricea jacobiană a vectorului F;
δ	— vectorul corector;
ρ	— factor de amortizare;
O	— vectorul nul;
T	— temperatura fazei gazoase, °K;
η_{CH_4}, η_{CO}, η_{O_2}	— grade de transformare;
$[\,]_g$	— fază gazoasă;
$[\,]_s$	— fază solidă;
$T_{(indici)}$	— total;
0	— condiții inițiale;
indicii superiori	— numărul de ordine al iterației;

Bibliografie

1. Calistru, C., Siminiceanu, I., Hagiu, C., Petrilă, C., Rev. chim, **24**, nr. 11, 1973.
2. Leibuș, A. G., Semenov, V. P., Kazarnovskii, Ia. S. și Karhov, N. V. Proizvodstvo tehnologhicəskogo gaza, Izd. Himia, Moskva, 1971, p. 19.
3. * * * Spravocinik azotcika, 1., Izd. Himia, Moskva, 1967, p. 76.
4. * * * Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie, **16** Band, Urban Schwarzenberg, München-Berlin, 1965, p. 420.
5. Davies I. și Lihou D. A. Chem. Process Eng., **72**, nr. 4, 1971, p. 79.
6. Calistru C. și Leonte Cornelia Tehnologia substanțelor anorganice, Edit. did. și pedag. București, 1972.
7. Ogodjanov, G. A., Krainov, V. N., Leibuș, A. G., Beskov V. S. și Viatkin Iu. A. Khim. prom., nr. 2, 1968, p. 129.
8. Leibuș A. G. Khim. prom. nr. 3, 1960, p. 213.
9. Lihou D. A. Chem. Process Eng., **46**, nr. 9, 1965, p. 487.
10. Karapetianț M. H. Himiceskaia termodinamika, Goshimizdat, Moskva, 1953, p. 426.
11. Kehat E. și Shacham M. Process Technology International, **18**, nr. 4/5, 1973, p. 181.
12. van der Houven P. J. și Kok J. — Numerical Solution of a Minimax Problem, Amsterdam, mart, 1971.

EMIL DANCIU
EMILIAN A. BRATU

Echilibrul lichid-vapori. VII. Date experimentale și corelarea lor la sistemul propenoxid—aldehidă propionică—acetonă în condiții izobare

D.C. 541.123.2

Liquid-vapour equilibrium data have been determined for a wide range of compositions, with ternary mixtures obtained with propenoxide, propionic aldehyde and acetone. A diagram in rectangular coordinates has been used for the representation of all data. The correlation methods used allowed to calculate with a good approximation, the composition of the vapours and the boiling temperature of ternary mixtures within the whole concentration field, only with data obtained from two out of the three component binary systems. A single boiling diagram in which the boiling and condensation curves have been traced by using as parameter the fraction of two of the components present in the liquid phase has been suggested.

Sistemul ternar propenoxid (PO = 1)-aldehidă propionică (AP = 2)-acetonă (Ac = 3) prezintă un interes practic în operația de separare a amestecurilor rezultate la izomerizarea catalitică a propenoxidului. După natura catalizatorului și în funcție de condițiile de reacție, PO se izomerizează preponderent fie la AP, fie la alcool alilic (AA). Folosind gel de Cr_2O_3 activat cu diferiți oxizi metalici, la 300°C [1], sau silicagel, la 300—360°C [2], se obțin amestecuri de PO neconvertit cu AP, Ac și compuși de condensare ai acestora. Folosind un nou catalizator [3], se obțin randamente de 70—80% AP la conversii de PO de peste 50%. Cu catalizatori conținînd Li_3PO_4 se obține preponderent AA, alături de AP, Ac și produși de condensare [4—11]. Avînd în vedere diferențele mari în ceea ce privește volatilitatea lor, AA și compușii de condensare se separă ușor prin rectificare de amestecul ternar PO, AP și Ac. Deci este important să se cunoască comportarea la separarea prin rectificare în special a acestui sistem ternar, chiar în cazul obținerii AA din PO, deoarece volatilitățile relative ale binarelor componente sînt relativ mici [12]. Realizarea acestui deziderat necesită determinarea și corelarea datelor experimentale de echilibru lichid—vapori la sistemul ternar menționat.

Tratarea cantitativă a datelor experimentale de echilibru lichid—vapori obținute cu sisteme multicomponente presupune utilizarea a cel puțin uneia dintre cele două categorii de metode cunoscute. Prima categorie folosește pentru faza lichidă coeficienții de activitate calculați în prezent prin tratarea termodinamic-statistică a amestecurilor lichide, tratare care permite diferite dezvoltări ale energiei libere de exces. O ecuație de acest tip propusă recent, numită de autorii ei ecuația UNIQUAC [13], se bazează pe extinderea teoriei cvasi-chimice introduse de G u g g e n h e i m [14] la amestecurile cu molecule de mărime și formă diferite, prin utilizarea conceptului de compoziție locală în accepția introdusă de W i l s o n [15]. Această ecuație necesită cîte doi parametri structurali pentru fiecare componentă și cîte două constante ajustabile pentru fiecare amestec binar posibil cu componentele amestecului. Ea poate fi extinsă la amestecuri multicomponente fără folosirea unor parametri ternari sau superiori și, prin condiții particularizante adecvate, conduce la ecuațiile binecunoscute: van L a a r, M a r g u l e s, W i l s o n [16] și NRTL [17]. Pentru prelucrarea datelor experimentale noi, se utilizează tot mai frecvent ultimele două ecuații, depunîndu-se eforturi deosebite, în special, pentru perfecționarea ecuației W i l s o n [18—23]. De asemenea prezintă interes eforturile depuse în vederea utilizării căldurilor de amestecare în calculul coeficienților de activitate [24—26], obținîndu-se rezultate semnificative pentru sisteme binare de hidrocarburi. Încercările inverse, de utilizare a datelor experimentale de echilibru lichid-vapori în calculul căldurilor de amestecare, au dus la rezultate pozitive chiar și în cazul amestecurilor ternare [27], folosindu-se numai date binare.

O altă categorie de metode de prelucrare a datelor experimentale tinde să evite folosirea coeficienților de activitate în calculul echilibrelor de fază. O metodă simplă pentru calculul echilibrelor de fază în sisteme multicomponente asociază condițiilor de echilibru o ecuație de stare [28, 29]. Metodele directe de corelare cunoscute permit fie numai calculul compoziției fazei de vapori din compoziția fazei lichide, inclusiv la amestecuri multicomponente [30, 31], fie, în condiții izobare și cel puțin pentru amestecuri ternare, atît calculul compoziției fazei de vapori, cît și al temperaturii de fierbere [32]. Ultima metodă, bazată în parte pe un model cinetic și aplicată la amestecuri cu abateri moderate de la comportarea ideală, necesită numai date binare. Pentru unele sisteme ternare s-a arătat că există posibilitatea să se utilizeze numai date obținute cu două dintre amestecurile binare componente, inclusiv la calculul temperaturilor de fierbere din compoziția fazei lichide [32].

Lucrarea prezentă își propune să demonstreze, pe un caz concret, tocmai această posibilitate, atractivă pentru proiectanții coloanelor de rectificare.

1. Datele experimentale

a. Condiții de lucru

Pentru obținerea datelor ternare la presiunea totală de 760 ± 20 torr s-a folosit aceeași instalație ca la determinarea echilibrelor în sisteme binare [33]. S-au luat precauțiile impuse de prezența aldehidei (atmosferă de argon) și s-a folosit acetona drept componentă de referință. Condițiile de puritate pentru substanțele folosite au fost aceleași ca pentru sistemele binare componente [12]. Pentru analiza compoziției fazelor s-a folosit cromatografia gaz-lichid prin intermediul diagramelor de etalonare construite cu cele două sisteme binare conținînd AP [12]. Determinările efectuate au fost organizate astfel încît, în esență, la o serie de rapoarte $X_{23} = x_2/x_3$ constante în faza lichidă, să se obțină variații ale compoziției fazelor în echilibru și ale temperaturii de fierbere t numai prin adăugarea componentei mai volatile, PO.

b. *Reprezentarea datelor primare*

Pentru reprezentarea datelor obținute din măsurători directe s-a ales un nou mod de reprezentare, și anume, o diagramă în coordonate rectangulare în loc de triunghiul Gibbs uzual, tocmai pentru a se scoate în evidență avantajele modului de organizare a experiențelor precizat mai sus. Astfel, în figura 1 s-au reprezentat toate datele experimentale obținute în 8 serii de cîte 9—12 determinări fiecare. În această diagramă, punctul de pornire a unei săgeți reprezintă compoziția fazei lichide, punctul terminus, cea a fazei de vapori, iar cifra înscrisă în dreapta săgeții, diferența $\Delta t_3 = t_3 - t$ dintre temperatura de fierbere a acetonei și temperatura de fierbere a amestecului ternar respectiv, ambele la aceeași presiune totală ($P_0 = 760 \pm 20$ torr) [34]. Variabilele din această diagramă sînt, deci, numai variabile de compoziție, și anume „fracțiile molare restrînse" $x_{12} = x_1/(x_1 + x_2)$, $x_{32} = x_3/(x_2 + x_3)$, în faza lichidă și, respectiv, y_{12} și y_{32}, definite în mod analog pentru faza de vapori, x_j și y_j fiind fracțiile molare uzuale în cele două faze pentru componenta j. Valorile rezultă prin intermediul diagramelor de etalonare pentru cromatograme [12].

Din modul de reprezentare adoptat se observă ușor că, la $x_{23} = \text{const.}$, prin variația fracției x_{12}, variază practic numai y_{12}, y_{23} rămînînd de asemenea constant. Dacă, în plus, sistemul ternar îndeplinește condiția ca la $x_{12} = \text{const.}$ și y_{12} să rămînă constant, rezultă imediat că pentru corelarea compozițiilor celor două faze în echilibru pot fi utilizate ecuații algebrice simple.

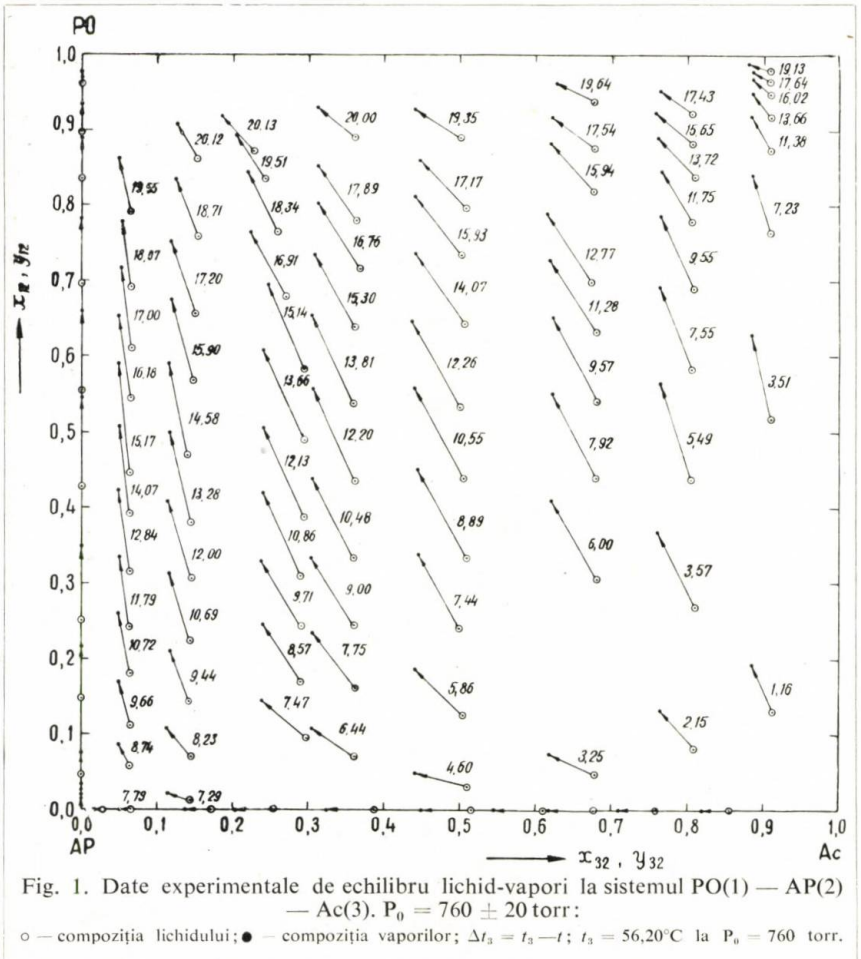


Fig. 1. Date experimentale de echilibru lichid-vapori la sistemul PO(1) — AP(2) — Ac(3). $P_0 = 760 \pm 20$ torr:
○ — compoziția lichidului; ● — compoziția vaporilor; $\Delta t_3 = t_3 - t$; $t_3 = 56{,}20$°C la $P_0 = 760$ torr.

2. Corelarea determinărilor experimentale

a. Calculul compoziției fazei de vapori din compoziția fazei lichide

Pornind de la un model cinetic pentru tranzițiile moleculare dintre cele două faze, s-au dedus ecuații generale de corelare a compozițiilor la sisteme multicomponente [32]. Particularizarea acestor ecuații la un sistem ternar începînd cu sistemele binare componente duce la:

— pentru sistemul (1) — (2):

$$Y_{12} = \alpha_{211} \frac{\alpha_{112} X_{12} + 1}{\alpha_{221} X_{21} + 1}, \qquad (1)$$

— pentru sistemul (1) — (3):

$$Y_{13} = \alpha_{311} \frac{\alpha_{113} X_{13} + 1}{\alpha_{331} X_{31} + 1}, \qquad (2)$$

— pentru sistemul (2) — (3):

$$Y_{23} = \alpha_{322} \frac{\alpha_{223} X_{23} + 1}{\alpha_{332} X_{32} + 1}, \qquad (3)$$

— pentru sistemul ternar:

$$Y_{13} = \alpha_{311} \frac{\alpha_{113} X_{13} + \alpha_{213} X_{23} + 1}{\alpha_{331} X_{31} + \alpha_{321} X_{31} + 1}, \qquad (4)$$

Tabelul 1

CONSTANTELE ECUAȚIILOR (11)—(13) EVALUATE DIN DATE BINARE ȘI TERNARE PENTRU SISTEMUL PROPENOXID (1)-ALDEHIDĂ PROPIONICĂ (2)—ACETONĂ (3) $P_0 = 760 \pm 20$ TORR

Componente		Din date binare									Din date ternare		Observații
l	m	$\bar{\alpha}_{llm}$	$\pm \bar{\varepsilon}_\alpha$	$\pm (\varepsilon\alpha)_{max}$	$\pm \bar{\varepsilon}_y$	$\pm (\varepsilon_y)_{max}$	$\bar{\alpha}^{\circ}_{lm}$	$\pm \bar{\varepsilon}_{\alpha^\circ}$	$\pm (\varepsilon\alpha)_{max}$	Δt, °C	$\bar{\bar{\alpha}}_{llm}$	$\pm \bar{\varepsilon}_\alpha$	
1	2	1,600	0,023	0,06	0,002	0,006	1,611	0,023	0,04	34,25—47,98	1,60	0,02	
2	3	1,306	0,015	0,04	0,002	0,003	1,330	0,004	0,02	47,98—56,20	1,30	0,02	
1	3	2,035	0,020	0,05	0,002	0,003	2,152	0,055	0,115	34,25—56,20	2,08*	0,05	*Din condiția (14)

$$Y_{23} = \alpha_{322} \frac{\alpha_{123} X_{13} + \alpha_{223} X_{23} + 1}{\alpha_{332} X_{32} + \alpha_{132} X_{12} + 1}, \quad (5)$$

și o a treia ecuație de compoziție, consecință a ecuațiilor (4) și (5):

$$Y_{12} = \alpha_{211} \frac{\alpha_{112} X_{12} + \alpha_{312} X_{32} + 1}{\alpha_{321} X_{31} + \alpha_{221} X_{21} + 1}, \quad (6)$$

în care constantele α_{jlm} și α_{jml} provin din constantele binare astfel:

$$\alpha_{213} = \frac{\alpha_{113}}{\alpha_{112}}, \quad \alpha_{123} = \frac{\alpha_{223}}{\alpha_{221}}, \quad \alpha_{231} = \frac{\alpha_{331}}{\alpha_{332}},$$

cu condițiile implicite:

$$\alpha_{123}\,\alpha_{231} = \alpha_{123}\,\alpha_{321} = \alpha_{213}\,\alpha_{312} = 1 \quad (7)$$

Pentru ca dependența compozițiilor fazelor în echilibru la sistemul ternar să poată fi calculată exclusiv din date binare, adică din constantele ecuațiilor (1) — (3), este necesară îndeplinirea condiției:

$$\alpha_{311} = \alpha_{211} \cdot \alpha_{322} \quad (8)$$

Multe sisteme binare pot fi corelate cu ecuații conținînd numai două constante ajustabile [35]. În asemenea situații, sistemele ternare pot fi corelate cu ecuații mai restrînse dacă:

$$\alpha_{211} = \alpha_{311} = \alpha_{322} = 1 \quad (9)$$

În cazul că, în plus, pe lîngă condițiile (9), sistemele binare componente îndeplinesc și condițiile:

$$\alpha_{112} \cdot \alpha_{221} = \alpha_{113} \cdot \alpha_{331} = \alpha_{223} \cdot \alpha_{332} = 1 \quad (10)$$

ecuațiile (4) — (6) se reduc la ecuații de tip Fenske:

$$Y_{13} = \alpha_{113} X_{13} \quad (11)$$

$$Y_{23} = \alpha_{223} X_{23} \quad (12)$$

$$Y_{12} = \alpha_{112} X_{12} \quad (13)$$

evident cu condiția:

$$\alpha_{113} = \alpha_{112} \cdot \alpha_{223} \quad (14)$$

rezultată din necesitatea ca ecuația (13) să fie o consecință a ecuațiilor (11) și (12) atît în seria sistemelor binare componente, cît și în sistemul ternar cînd ultimul poate fi corelat numai din date binare. În toate aceste ecuații, Y_{jm} sînt rapoarte molare ale componentelor j și m în faza de vapori, iar X_{jm} — rapoarte molare ale acelorași componente în faza lichidă.

Revenind la sistemul ternar PO (1) — AP (2) — Ac (3), aspectul diagramei din figura 1 îndreptățește încercarea corelării datelor de compoziție cu ecuații de tipul celor discutate începînd cu cele mai simple, și anume cu ecuațiile (11) — (13), în care constantele de corelare reprezintă, de fapt, volatilități relative. Într-adevăr, calculîndu-se volatilitățile relative $\bar{\bar{\alpha}}_{12} = \bar{\bar{\alpha}}_{112}$ în cele 8 serii de determinări cu amestecuri ternare, se constată (tabelul 1) că ele rămîn practic constante în limitele erorilor analitice și, în plus, egale cu valoarea medie obținută numai din date experimentale binare ($\bar{\bar{\alpha}}_{112} = \bar{\bar{\alpha}}_{12} = 1{,}600$).

Concordanța dintre valorile medii ale constantelor ecuațiilor (11) — (13) pentru sistemul ternar (tabelul 1, col. 10) și valorile medii ale constantelor corespunzătoare ecuațiilor pentru sistemele binare componente (col. 1) este acceptabilă. Urmează că precizia de calcul al compoziției fazei de vapori a sistemului ternar folosind numai constante binare este satisfăcătoare și corespunde cu cea referitoare la sistemele binare componente (col. 4 și 5). De asemenea, se constată că ambele serii de valori $\bar{\bar{\alpha}}_{llm}$ satisfac, cu o bună aproximație, condiția (14), deoarece la sistemele binare $\bar{\bar{\alpha}}_{112} \cdot \bar{\bar{\alpha}}_{213} = 2{,}09$, iar $\bar{\bar{\alpha}}_{113} = 2{,}033$, valoarea lui $\bar{\bar{\alpha}}_{113}$ din sistemul ternar fiind egală cu 2,08. De aici rezultă că, cunoscîndu-se datele de compoziție la numai două binare componente, pot fi calculate compozițiile fazei de vapori atît la cel de-al treilea sistem binar, cît și la sistemul ternar studiat. Același lucru se poate afirma și despre volatilitățile relative medii, $\bar{\alpha}^{\circ}_{lm}$, calculate cu presiunile de vapori corespunzătoare la cele trei sisteme binare (col. 6).

b. *Calculul temperaturii de fierbere din compoziția fazei lichide*

Din cele cinci mărimi care definesc un amestec ternar bifazic în echilibru termodinamic, fiind date două mărimi este preferabil ca celelalte trei să poată fi calculate numai din date binare. În cazul echilibrelor izobare, temperatura de fierbere este în multe

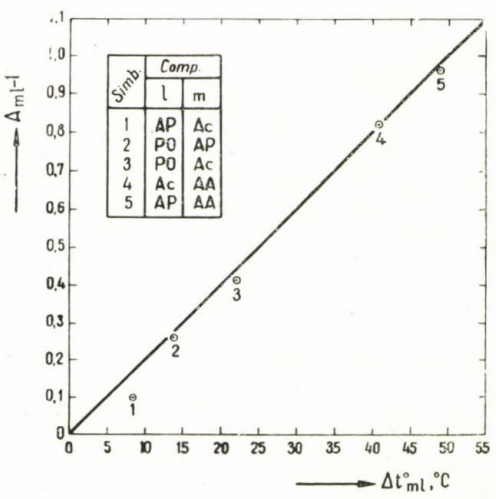


Fig. 2. Dependența $(A_{ml} - 1) = \beta\ \Delta t^0_{ml}$, cu $\beta = 0{,}02^0K^{-1}$:

o — puncte caracteristice pentru sistemele menționate în tabelul din figură; AP — aldehidă propionică; Ac — acetonă; PO — propenoxid; AA — alcool alilic.

cazuri esențială pentru definirea comportării unui astfel de amestec. Alegînd sistemul binar (2) — (3), ecuația propusă pentru corelarea temperaturii de fierbere a amestecului, t_{32}, cu compoziția fazei lichide, X_{23}, este de forma [34]:

$$X_{23} = A_{23}\ \theta_{332}^{B_{23}} \qquad (15)$$

în care $X_{23} = x_1/x_2 = x_{23}/(1 - x_{23})$, $\theta_{332} = \Delta t_{332}/\Delta t_{322}$, $\Delta t_{322} = \Delta t^0_{32} - \Delta t_{332} = t_{32} - t_2$, $\Delta t^0_{32} = t_3 - t_2$, t_2 și t_3 fiind temperaturile de fierbere ale celor două componente la presiunea de lucru, iar A_{23} și B_{23} — constante ajustabile. De asemenea s-a arătat că pentru unele amestecuri neazeotropice binare omogene, inclusiv pentru binarele sistemului ternar analizat, constantele A_{ml} pot fi calculate cu [12, 34]:

$$A_{ml} = 1 + \beta\Delta t^{\circ}_{ml} \qquad (16)$$

în care $A_{ml} = 1/A_{lm}$ și $\Delta t^0_{ml} = t_m - t_l$.

Din figura 2 rezultă tocmai această posibilitate și valoarea constantei $\beta = 0{,}02^0K^{-1}$.

Extinderea acestor considerații la sisteme ternare [32] a permis, în anumite condiții, să se scrie:

$$X_{123} = A_{123}\ \theta_{321}^{B_{123}} \text{ sau } X_{321} = A_{321}\ \theta_{132}^{B_{321}}, \qquad (17)$$

în care:

$X_{123} = x_1 / (x_2 + x_3) = x_{12} \cdot x_{23} / (1 - x_{12}) = X_{12}\, x_{23} = 1/X_{321}$, $x_{12} = x_1 / (x_1 + x_2)$, $X_{12} = x_1 / x_2$, $\theta_{132} = \vartheta_{132} / \vartheta_{321} = \Delta t_1 / \Delta t_{32} = (\Delta t°_{31} - \Delta t_3) / (\Delta t_3 - \Delta t_{332}) = (t - t_1) / (t_{32} - t) = 1 / \theta_{321}$, $\vartheta_{132} = 1 - \vartheta_{321} = \Delta t_1 / \Delta t_{321}$, $\Delta t_1 = t - t_1$, $\Delta t°_{31} = t_3 - t_1$, $\Delta t_{321} = \Delta t°_{31} - \Delta t_{332} = t_{32} - t_1$, $\Delta t_3 = t_3 - t$, t_j fiind temperatura de fierbere a componentei j la presiunea totală, iar $A_{123} = 1/A_{321}$ și $B_{123} = B_{321}$, constante calculabile din date binare.

Dacă, așa cum s-a lucrat și în determinările prezentate în figura 1, compoziția X_{123} variază numai prin x_{12} la $x_{23} = \text{const.}$, comportarea sistemului ternar poate fi asimilată cu cea a unui sistem binar fictiv, format din componenta 1 și amestecul componentelor 2+3 luate în raport constant. Rezultă deci că ecuația (17) este satisfăcută atunci cînd determinările experimentale, transcrise în coordonatele $\lg X_{123}(\lg\theta_{321})$ sau $\lg X_{321}$ $(\lg\theta_{132})$, duc la o familie de drepte trasate cu x_{23} ca parametru, paralele între ele (adică aceeași valoare pentru $B_{123} = B$). Într-adevăr, convertind datele experimentale directe în variabilele de compoziție și temperatură menționate și reprezentîndu-le în coordonate logaritmice, se obține figura 3.

Analizînd această figură (la scară mult mărită și cu liniile intermediare trasate) se constată că:

1. Toate punctele experimentale reprezentate pe serii de determinări, fiecare serie la valoarea $\bar{x}_{23}$ indicată în diagramă, se grupează într-un domeniu îngust, situat între două drepte paralele înclinate la 45° (pentru economie de spațiu, valorile negative s-au reprezentat, cu semn schimbat, în domeniul 2), cu un grad acceptabil de împrăștiere, pe drepte paralele între ele avînd practic aceeași pantă cu dreptele limită trasate în figură.

2. Datele experimentale admit deci ecuația (17), în care $B_{123} = B_{321} = B = 1$ iar $A_{123} \cdot A_{321} = 1$. Constanta A_{123} este cuprinsă între valorile-limită 0,668 la $x_{23} \to 0$, deci $x_2 = 0$ și 0,777 la $x_{23} \to 1$, deci $x_3 = 0$.

Se pune în continuare problema corelării datelor de fierbere în sistemul ternar numai din date binare. În acest scop, dată fiind valoarea exponenților $B = 1$ pentru toate seriile de determinări, practic aceeași cu cea pentru amestecurile binare componente, este necesară o ecuație de calcul pentru A_{123} numai din date binare, ecuație care, la valori discrete pentru x_{23}, să verifice valorile A_{123} obținute experimental. Pentru simplitate și prin analogie, se va presupune valabil același tip de relație (16) ca pentru sistemele binare:

$$A_{321} = 1 / A_{123} = A_{21} + \beta\Delta t_{322} = 1 + \beta\Delta t_{321} \qquad (18)$$

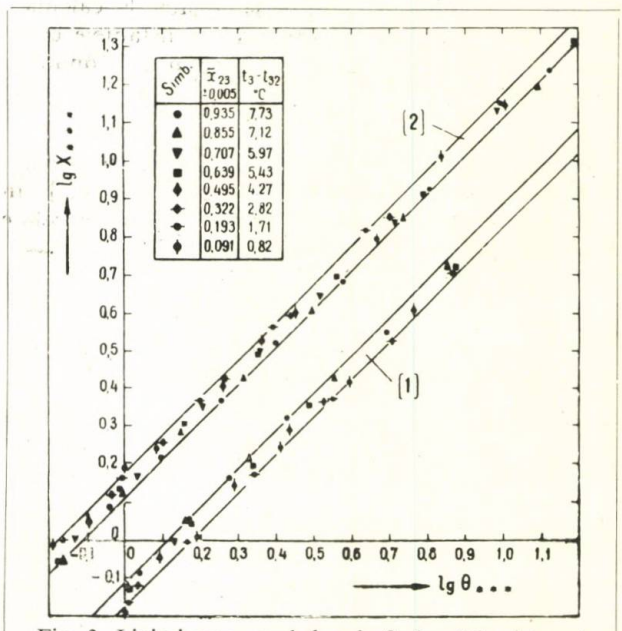


Fig. 3. Liniarizarea „curbelor de fierbere" la sistemul ternar $PO(1) - AP(2) - \text{Ac}(3)$. $P_0 = 760 \pm 20$ torr. Domeniul (1) pentru $X_{123} = A_{123}\ \theta_{321}^{B_{123}}$, domeniul (2) pentru $X_{321} = A_{321}\ \theta_{132}^{B_{321}}$. $B_{123} = B_{321} = B = 1$. $A_{123} = 1/A_{321}$ cuprinse între 0,777 ($x_{23} \to 1$) și 0,668 ($x_{23} \to 0$).

cu cazurile extreme între care A_{321} variază continuu:

$x_{23} = 0$, $t_{32} = t_3$ [amestec binar (1) — (3)], $A_{321} = A_{31}$;

$x_{23} = 1$, $t_{32} = t_2$ [amestec binar (1) — (2)], $A_{321} = A_{21}$;

evident, valoarea coeficientului β rămînînd egală cu cea indicată la sistemele binare. Pentru $A_{13} = 1/A_{31}$ s-a obținut, în cadrul sistemului binar (1) — (3), valoarea 0,708, iar pentru $A_{12} = 1/A_{21} = 0{,}794$ în cazul în care, în loc de $B_{12} = 0{,}98$ [12] se ia $B = 1$. Aceste valori sînt puțin diferite de valorile-limită $(A_{123})_{x_{23} \to 0}$ și $(A_{123})_{x_{23} \to 1}$ indicate mai sus. Diferența mai mare între prima valoare și A_{13} se datorește probabil folosirii unor metode analitice diferite: refractometria la sistemul binar (1) — (3) [12] și cromatografia gaz-lichid la sistemul ternar și la sistemele binare (1) — (2) și (2) — (3). Este de așteptat, deci, ca o corelare completă bazată numai pe date binare, folosind ca date primare valori x_{23} și Δt_3, să ducă la valori x_{12} ceva mai mari decît cele determinate experimental. Pentru calculul temperaturii de fierbere a unui amestec, dat prin x_{23}, x_{12} și P_0, cu o aproximație acceptabilă se pot folosi numai date binare, și anume: prin intermediul ecuației (15), cu X_{23} cunoscut, se calculează t_{32} (cu $A_{23} = 0{,}912$ [12]) apoi, cu ecuația (18), luîndu-se $A_{21} = 1{,}26$ [12], se calculează A_{123} și, în final, prin ecuația (17), folosind valoarea lui x_{12} și luînd $B = 1$, temperatura căutată t.

c. *Corelarea exhaustivă a datelor ternare din date binare*

Valorile necesare pentru corelarea completă a datelor experimentale prezentate în figura 1 sînt redate în tabelul 2.

Pentru comparație sau ales aceleași valori x_{23} ca cele folosite în determinările experimentale pe amestecuri ternare. Comparația între valorile constantelor A_{321} calculate din date ternare cu cele calculate din date binare (tabelul 2, col. 5 și 10) duce la concluzia că un calcul exhaustiv numai din date binare duce la rezultate acceptabile. În acest scop, pornind de la x_{23} și Δt_3 ca date primare, calculul de corelare se dezvoltă după următoarea schemă:

— din x_{23}, prin X_{23} și relația (15), se calculează: $\theta_{332} = (t_3 - t_{32})/(t_{32} - t_2)$ deci Δt_{332} și Δt_{322};

— din Δt_{322} și A_{21}, prin relația (18) se calculează A_{123};

— din x_{23}, A_{123}, Δt_{332} și Δt_3, prin relația (17), se calculează X_{123}, deci x_{12} și în final x_1, x_2, x_3 (compoziția completă a lichidului);

— din x_{12} și x_{23}, prin ecuațiile (11) și (12), folosind de asemenea numai constante binare, se calculează Y_{13} și Y_{23}, deci y_1, y_2 și y_3 (compoziția completă a vaporilor).

Tabelul 2

DATE PENTRU CORELĂRI COMPLETE ÎN SISTEMUL TERNAR PROPENOXID (1) — ALDEHIDĂ PROPIONICĂ (2) — ACETONĂ (3). $P_0 = 760 \pm 20$ TORR

Nr.	$\bar{x}_{23}$	Din date ternare			Din date binare					
		$\bar{\alpha}_{112}$ a)	$\bar{\alpha}_{223}$ a)	A_{321} b)	ϑ_{322} c)	Δt_{322} c)	Δt_{332} c)	Δt_{321} c)	A_{321} d)	A_{123} d)
1 **	1,000	1,600	—	1,26	—	—	—	13,73	1,26	0,794
2	0,935	1,595	1,293	1,29	0,060	0,49	7,73	14,22	1,27	0,787
3	0,855	1,594	1,319	1,32	0,134	1,10	7,12	14,83	1,28	0,781
4	0,707	1,612	1,306	1,37	0,274	2,25	5,97	15,98	1,31	0,763
5	0,639	1,603	1,287	1,38	0,340	2,79	5,43	16,52	1,32	0,758
7	0,495	1,584	1,293	1,40	0,481	3,95	4,27	17,68	1,35	0,741
6	0,322	1,595	1,297	1,44	0,657	5,40	2,82	19,13	1,37	0,730
8	0,193	1,615	1,300	1,48	0,793	6,51	1,71	20,24	1,39	0,719
9	0,091	1,620	1,299	1,50	0,901	7,40	0,82	21,13	1,41	0,709
10 *	0,000	2,033	—	1,41	—	—	—	21,95	1,42	0,704

* Valori pentru binarul (1) — (2); $x_3 = 0$

** Valori pentru binarul (1) — (3); $x_2 = 0$

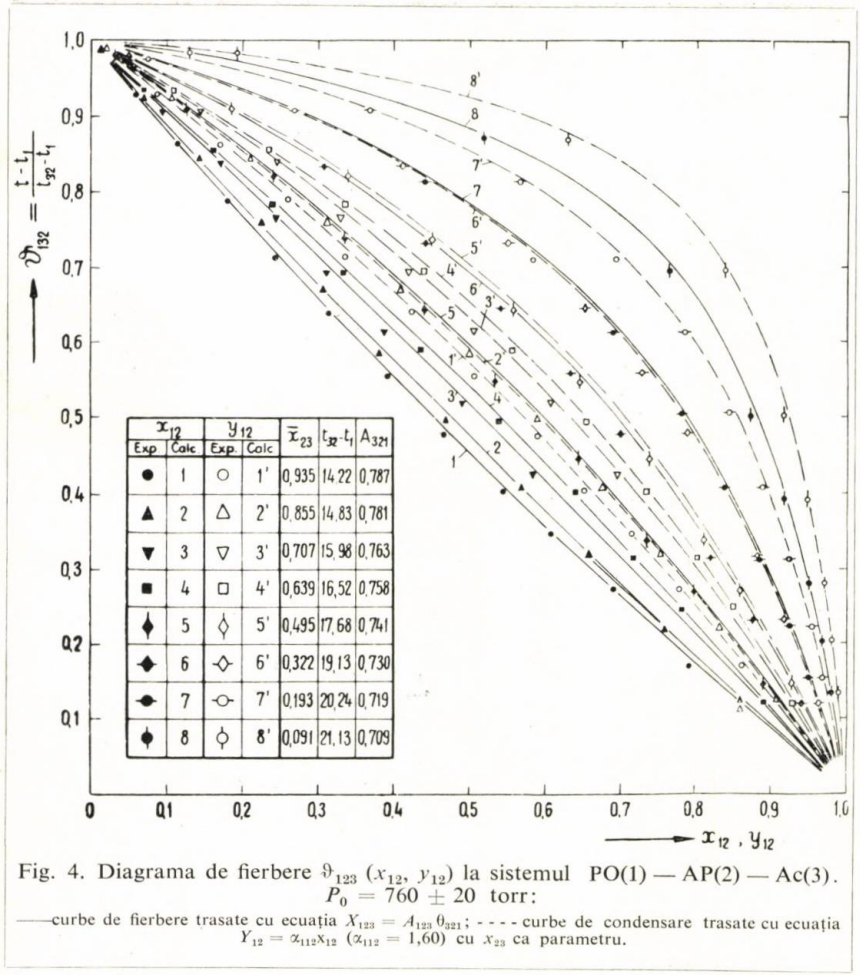
a) $\alpha_{llm} = \frac{1}{n} \sum^{n} \alpha_{llm}$ — în cele 8 serii de determinări la $\bar{x}_{23} = \text{ct.}$

Media valorilor medii este $\bar{\alpha}_{112} = 1{,}601$, egală cu $\bar{\alpha}_{112}$ la sistemul binar (1) — (2); $\bar{\alpha}_{223} = \bar{y}_{23}\bar{x}_{32}/\bar{y}_{32}\bar{x}_{23}$, în cele 8 serii de determinări la $\bar{x}_{23} = \text{ct.}$ Media acestor valori, $\bar{\alpha}_{223} = 1{,}300$; la sist. binar (1) — (3) $\bar{\alpha}_{223} = 1{,}306$ [34]; $\bar{\alpha}_{112} \cdot \bar{\alpha}_{223} \simeq \bar{\alpha}_{112}\bar{\alpha}_{223} = 2{,}09 \simeq \bar{\alpha}_{113} = 2{,}033$.

b) Valori evaluate din figura 3 (dintr-o diagramă cu modulele mult mai mari)

c) Valori calculate cu relația (15)

d) Valori calculate cu relația (18)



x_{12} Exp	x_{12} Calc	y_{12} Exp	y_{12} Calc	$\bar{x}_{23}$	$t_{32}-t_1$	A_{321}
●	1	○	1'	0,935	14,22	0,787
▲	2	△	2'	0,855	14,83	0,781
▼	3	▽	3'	0,707	15,98	0,763
■	4	□	4'	0,639	16,52	0,758
♦	5	◇	5'	0,495	17,68	0,741
◆	6	◇	6'	0,322	19,13	0,730
⬬	7	⬭	7'	0,193	20,24	0,719
⧫	8	◇	8'	0,091	21,13	0,709

Fig. 4. Diagrama de fierbere ϑ_{123} (x_{12}, y_{12}) la sistemul PO(1) — AP(2) — Ac(3). $P_0 = 760 \pm 20$ torr:
——curbe de fierbere trasate cu ecuația $X_{123} = A_{123}\theta_{321}$; - - - - curbe de condensare trasate cu ecuația $Y_{12} = \alpha_{112}x_{12}$ ($\alpha_{112} = 1{,}60$) cu x_{23} ca parametru.

Prezentarea rezultatelor corelării complete a datelor sistemului ternar folosind numai date binare este redată în diagrama de fierbere unică din figura 4. Curbele de fierbere $\vartheta_{132}(x_{12})$ și curbele de condensare $\vartheta_{132}(y_{12})$ s-au trasat folosind ca parametru tocmai valorile $\bar{x}_{23}$ (din determinările experimentale).
Așezarea satisfăcătoare a punctelor experimentale obținute din determinări pe amestecuri ternare pe curbele calculate, justifică utilizarea ecuațiilor propuse și aproximațiile introduse în legătură cel puțin cu acest sistem ternar.

O comparație directă a cîtorva valori calculate cu cele experimentale corespunzătoare, în termeni de fracții molare, rezultă din tabelul 3.

Se constată că toate valorile x_1 și y_1 calculate sînt ceva mai mari (pînă la diferențe maxime de 0,02) decît valorile experimentale corespunzătoare, așa cum s-a prevăzut încă de la compararea valorilor A_{321} calculate din date binare cu cele determinate grafic din date experimentale (figura 3 și tabelul 2). Dacă pentru corelarea curbelor de fierbere din figura 4 s-ar utiliza valorile A_{123} rezultate din determinări ternare, concordanța ar fi mai bună, abaterile valorilor calculate față de cele experimentale nedepășind erorile analitice curente $(\varepsilon_x)_{max} \simeq (\varepsilon_y)_{max} = \pm 0{,}005$. De asemenea, aplicarea metodelor de corelare folosite în prezenta lucrare la sisteme ternare neazeotropice, pentru care Δt^0_{ml} sînt mai mari decît în cazul sistemului ternar analizat, va duce, evident, la rezultate mai precise. În cazul discutat, $\Delta t^0_{32} = 8{,}22$°C fiind mică, treapta de corelare care duce la calculul diferențelor Δt_{332} și Δt_{322} influențează mult precizia rezultatelor obținute.

După cum rezultă din întregul tablou de corelare a sistemului ternar studiat cu ecuațiile utilizate, pot fi calculate, cu precizie satisfăcătoare, atît datele pentru un sistem binar component (de exemplu α_{113} din α_{112} și α_{223}, iar A_{13} din figura 2), cît și datele sistemului ternar folosind numai datele celorlalte două binare componente, fără utilizarea altor date pentru componentele pure, în afara diferențelor dintre temperaturile de fierbere ale acestora la o presiune totală dată.

Notații

A_{lm}, A_{ml} — constante în ecuații de forma (15) calculabile din relația (16);
A_{jlm}, A_{mlj} — constante în ecuația (17) calculabile cu ecuația (18);
B, B_{lm}, B_{jlm}, B_{mlj} — exponenți în ecuații de forma (15) și (17);
P_0 — presiunea totală în sistem;
t — temperatura de echilibru a amestecului ternar;
t_j — temperatura de fierbere a componentei j la presiunea P_0;
x_j — fracția molară a componentei j în lichid;
$x_{jl} = x_j / (x_j + x_l)$ — fracția molară restrînsă (binară) într-un amestec multicomponent lichid;
$X_{jl} = x_j/x_l$ — raportul molar al componentelor j și l în faza lichidă;
$X_{jlm} = x_j/(x_l + x_m)$ — raport molar al componentei j față de amestecul componentelor $l + m$;
y_j — fracția molară a componentei j în faza de vapori;
$y_{jl} = y_j/(y_j + y_l)$ — fracția molară restrînsă (binară) în faza de vapori la un sistem multicomponent;
$Y_{jl} = y_j/y_l$ — raportul molar al componentelor j și l în faza vapori;
α_{lm} — volatilitatea relativă a amestecului $l + m$ calculată din date experimentale;
$\bar{\alpha}^0_{lm} = P_l/P_m$ — volatilitate relativă ideală medie;
α_{jlm} — constante în ecuațiile (1) — (14);
β — coeficient în relația (16) și ecuația (18);
Δ — diferențe, intervale de variație;
ε — abateri ale valorilor calculate față de cele experimentale;
$\vartheta_{jml} = (t - t_j)/(t_{ml} - t_j)$ — fracție a diferențelor de temperatură;
$\theta_{jml} = (t - t_j)/(t_{ml} - t)$ — raport al diferențelor de temperatură.

Indici

1, 2, 3, j, l, m — componente
0 — (indice superior) la mărimi legate de componentele pure sau comportare ideală la amestecuri.

Tabelul 3

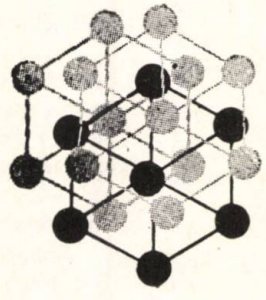
DATE COMPARATIVE LA SISTEMUL PROPENOXID (1) – ALDEHIDĂ PROPIONICĂ (2) – ACETONĂ (3). $P_0 = 760$ TORR.

Nr.	Date primare		Date calculate			Compo-nenta	x		y	
	Δt_3, °C	x_{23}	t, °C	Δt_{322}	A_{321}		experimental	calculat	experimental	calculat
1	20,13	0,773	36,07	1,73	1,295	1	0,841	0,852	0,902	0,907
						2	0,123	0,114	0,080	0,076
						3	0,036	0,034	0,018	0,017
2	19,51	0,758	36,69	1,86	1,297	1	0,793	0,806	0,870	0,875
						2	0,157	0,147	0,103	0,100
						3	0,050	0,047	0,027	0,025
3	16,91	0,730	39,29	2,08	1,302	1	0,607	0,620	0,716	0,735
						2	0,287	0,277	0,221	0,206
						3	0,106	0,103	0,063	0,059
4	12,20	0,639	44,00	2,80	1,316	1	0,332	0,345	0,466	0,480
						2	0,427	0,419	0,371	0,363
						3	0,241	0,236	0,163	0,157
5	12,26	0,500	43,94	3,92	1,338	1	0,364	0,380	0,507	0,526
						2	0,318	0,310	0,278	0,268
						3	0,318	0,310	0,215	0,206
6	11,28	0,321	44,92	5,41	1,368	1	0,357	0,367	0,505	0,524
						2	0,207	0,203	0,189	0,182
						3	0,436	0,430	0,306	0,294

Observație: Pentru compozițiile calculate s-au folosit datele primare (o singură variabilă de compoziție, $\bar{x}_{23}$ și diferența Δt_3) și numai parametrii obținuți din date binare: $A_{21}=1,26$; $A_{23}=0,912$; $\alpha_{112}=1,600$; $\alpha_{223}=1,306$ și $\beta = 0,02°K^{-1}$.

Bibliografie

1. Jacobs, E. C., Lundsted, L. G. Brevet S.U.A. 2503050 4 apr. 1950.
2. Robeson M. O., Springer, R. A., Brevet S.U.A. 2660609 **24** noiemb. 1953.
3. Danciu E., Drăguțan, V., Brevet R.S.R. nr. 60038, 1975. dos. OSIM 74060.
4. Fowler, G. W., Fitzpatrik J. T., Brevet SUA 2426264 1947, aug. 26, Brevet Britanic 603815.
5. Denton, W. I., Brevet S.U.A. 2986585 1961, mai 30, Brevet britanic 902019 1962, iul. 2; Brevet S.U.A. 3090816 1963, mai 21, Brevet britanic 902953 1962, aug. 9.
6. Bruson, H. A. și Denton, W. I., Brevet SUA 3092668 1963, iun. 4, Brevet britanic 924234 1963, apr. 24.
7. Thizy A., Degeorges M. E., Charles E., Brevet francez 1271563, 1960, iul. 27; Ad. brevet francez 79905. 1963, ian. 7.
8. Nenițescu, C. D., Danciu, E., Tănase, F., Brevet R.S.R. 46626 1967, mart. 10, Brevet francez 1496221, 1967, sept. 29, Brevet Belgian 685910, 1967, febr. 24, Brevet britanic 1159933, Brevet Italian 775694, 1967, mart. 16.
9. Huch C., Danciu E., Brenman A. și Alexandrescu E., „Chimizarea propenei. Studii privind obținerea glicerinei prin intermediul propenoxidului", comunicare la Sesiunea festivă a Academiei R.S.R., 1966, sept. 20—24.
10. Danciu, E., Brevet R.S.R. 49470, 1967, dec. 4.
11. *** Brevet japonez 71—20685 1971, iun. 10; Brevet japonez 71—20686 1971,iun. 10; Brevet japonez 72—38407, 1972, sept. 28.
12. Danciu, E., Rev. chim. **21**, 1970, p. 149
13. Abrams, D. S., și Prausnitz, J. M., A I. Ch. E. J. **21**, 1975, p. 116.
14. Guggenheim, E. A., „Mixtures", Clarendon Press, Oxford, 1952.
15. Wilson, G. M., J. Am. Chem. Soc. **86**, 1964, p. 127.
16. Orye, R. V. și Prausnitz, J. M., Ind. Eng. Chem. **57**, 1965, p. 18.
17. Renon, H. și Prausnitz, J. M., A. I. Ch. E. J. **14**, 1968, p. 135.
18. Larson, D. C. și Tassios, D. P., Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop. **11**, 1972, p. 35.
19. Hiranuma, M., Ind. Eng. Chem., Fundam., **13**, 1974, p. 219.
20. Brinkman, D. N., Tao L. C. și Weber, J. H., Ind. Eng. Chem. Fundam., **13**, 1974, p. 156.
21. Nagata, I. și Yasuda, S., Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop. **13**, 1974, p. 312.
22. Gothard, F. A. Rev. de chim. **25**, 1974, p. 508.
23. Nagata I. și Gotoh, K., Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop. **14**, 1975, p. 98.
24. Hanks, R. W., Gupta, A. C. și Christensen, J. J., Ind. Eng. Chem., Fundam., **10**, 1971, p. 504.
25. Gothard, F. A., Rev. chim. **26**, 1975, p. 214.
26. Vîlcu, R. și Cenușe, Z., Rev. chim. **26**, 1975, p. 216.
27. Nagata, I. și Yamada, T., Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop. **11**, 1972, p. 574; Ibid. **13**, 1974, p. 47.
28. Elshayal, I. M. și Lu, B. C.-Y., Canad. J. Chem. Eng. **51**, 1973, p. 76.
29. Lu, B. C.-Y., Yu P. și Sugie, P., Chem. Eng. Sci., **29**, 1974, p. 321.
30. Hála, E., Coll. Czech. Chem. Commun. **24**, 1959, p. 2453; Ibid. **27**, 1962, p. 1323.
31. Hála, E., Wichterle, I., Polák J., Boublik T., „Vapour-liquid equilibrium data", Pergamon Press, Oxford, 1968.
32. Danciu, E., Rev. chim., **25**, 1974, p. 449.
33. Danciu, E., St. Cerc. Chim., **16**, 1968, p. 957.
34. Danciu E., St. Cerc. Chim. **16**, 1968, p. 585; International Chem. Eng. **9**, 1969, p. 426.
35. Danciu, E., St. Cerc. Chim. **16**, 1968, p. 489.



OCTAVIAN IORDACHE
ANA ZAHARIA

Sedimentarea frînată

D.C. 66.066.3

A mathmatical model of high-concentrations settling is proposed. The original experiments by nephelometric method and the theory are finally tested.

La concentrații mici, particulele unei suspensii sedimentează individual cu o viteză care se poate determina cu relații de tip Stokes [1]. La concentrații mari, particulele au o mișcare dezordonată, care se datorește numărului mare de particule din sistem, formelor și maselor diferite ale acestora. De aceea, la concentrații mari, particulele nu sedimentează întotdeauna individual, ci se pot ciocni și grupa în nori, astfel încît mișcarea lor globală este frînată. Fenomenul se numește sedimentare frînată și este prezent în utilajele de separare a sistemelor disperse.

În lucrare se studiază sedimentarea frînată cu ajutorul modelului matematic general al fenomenelor de transfer [2, 3]. În acest model au fost evidențiate partea continuă și partea discontinuă în desfășurarea unui fenomen de transfer. Fenomenul de sedimentare frînată constituie un exemplu potrivit de aplicare a modelului matematic general al fenomenelor de transfer, deoarece rezultă din suprapunerea transferului continuu de tip convectiv al ansamblului de particule care sedimentează, peste transferul discontinuu datorat ciocnirilor între particule.

Un model similar poate fi utilizat pentru caracterizarea deplasării particulelor în stratul fluidizat și străpuns, a transportului pneumatic etc.

Modelul matematic

În modelarea generală a fenomenelor de transfer, un rol important îl are alegerea convenabilă a mărimii transferate [2, 3]. Se alege ca mărime transferată densitatea de repartiție probabilistică $u(x, v, \tau)$; $u(x, v, \tau)\, dx dv$ este probabilitatea ca o particulă a sistemului dispers să aibă coordonata din direcția de sedimentare între x și $x + dx$ și viteza între v și $v + dv$ la momentul τ. Aceeași mărime este studiată și în modelul lui Boltzmann din teoria cinetică [4]. Deoarece s-a ales ca mărime transferată o densitate de repartiție, ecuațiile de transfer din [3] vor fi asemănătoare celor folosite de Feller [5] pentru studiul proceselor Markov pur discontinue. Modelul matematic care descrie transferul în timp și spațiu al mărimii u este după [3]:

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} + v \frac{\partial u}{\partial x} - a \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = -d_1 \int u(\tau,y)\, P_c + d_1 \int u(\tau,y)\, P_d \qquad (1)$$

În ecuația (1) s-a notat cu v viteza de variație a mărimii u în timp, cu a — coeficientul de difuziune al mărimii u, cu d_1 — constanta cinetică a discontinuităților în transfer, cu P_c, respectiv P_d, distribuțiile probabilităților condiționate care descriu transferul continuu, respectiv discontinuu.

Cei doi termeni integrali din (1) se scriu astfel:

$$d_1 \int u(\tau,y)\, P_d = d_1 k_1 u\, c(\bar{v} - v) \qquad (2)$$

$$d_1 \int u(\tau,y)\, P_c = d_1 (u - u_0) \qquad (3)$$

unde s-a notat cu u_0 — densitatea de repartiție ideală (independentă de x, v și τ) cu c — concentrația de particule exprimată în număr de particule pe unitatea de lungime în direcția de sedimentare, cu $\bar{v}$ — viteza medie a particulelor și cu k_1 — o constantă empirică.

Justificarea relațiilor (2) și (3) este strîns legată de interpretarea fizică a termenilor integrali, care descriu transferul discontinuu [2] al particulelor, adică variația vitezelor și a pozițiilor particulelor, prin alte mecanisme decît cel convectiv (deplasarea ansamblului de particule) sau difuzional. Repartiția probabilistică a pozițiilor și vitezelor poate varia discontinuu datorită relaxării (ecuația 3) sau ciocnirilor dintre particule (ecuația 2).

Justificarea ecuației (2) se face prin adoptarea unei metode clasice în teoria lui Boltzmann și este dată în anexa lucrării. Ecuația (3) este imediată dacă se consideră P_c ca o funcție generalizată de tip Dirac și se integrează. Limitele de integrare corespund distribuției u la care a ajuns sistemul și, respectiv, distribuției u_0 dinaintea primelor ciocniri.

Fenomenul de relaxare corespunde tendinței pe care o au particulele din sistem de a se deplasa în conformitate cu repartiția ideală notată cu u_0, atunci cînd nu au loc ciocniri între particule. Așadar, această repartiție teoretică ar trebui să fie caracteristică sedimentării la concentrații mici sau în momentul începerii sedimentării.

Repartiția u_0 a vitezelor este strîns legată de distribuția granulometrică a particulelor și poate fi calculată

cu ajutorul formulelor de tip Stokes, care corespund sedimentării nefrînate.

Dacă se renunță, ca și în teoria lui Boltzmann, la termenul difuzional (considerat relativ neglijabil), atunci ecuația sedimentării frînate devine:

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} + v \frac{\partial u}{\partial x} = - d_1 (u - u_0) + d_1 k_1 u\, c\, (\bar{v} - v) \qquad (4)$$

Interpretarea fizică a relației (4) este următoarea: fracțiunea de particule cu viteze cuprinse între v și $v + dv$ și poziții între x și $x + dx$ variază în timp datorită:

— deplasării cu viteza v a ansamblului de particule (convecție);

— relaxării, adică tendinței particulelor ca în absența ciocnirilor datorită frecării cu fluidul să capete o viteză ideală, dependentă de diametrul și densitatea particulelor;

— ciocnirilor dintre particule, care sînt cu atît mai numeroase cu cît concentrația particulelor este mai mare și cu cît viteza lor se abate mai mult de la viteza medie de deplasare $\bar{v}$. Deoarece viteza medie se calculează prin definiție cu relația (vezi anexa):

$$\bar{v} = \frac{1}{c} \int vu \, dv \qquad (5)$$

rezultă că ecuația (4) este de tip integro-diferențial.

Datorită dificultăților de soluționare, în această lucrare se va trata doar cazul particular al regimului staționar $\left(\frac{\partial u}{\partial \tau} = 0\right)$ și constant $\left(\frac{\partial u}{\partial x} = 0\right)$.

Din (4) se obține relația:

$$u = \frac{u_0}{1 + k_1 c (v - \bar{v})} \qquad (6)$$

În ecuația (6) figurează constanta empirică notată cu k_1.

Analiza ecuației (6) oferă următoarele informații calitative despre fenomenul de sedimentare frînată:

— cînd concentrația c tinde către zero, atunci u tinde către u_0, situație concordantă cu interpretarea fizică a repartiției u_0 (la concentrații mici sedimentarea are loc după repartiția ideală);

— cînd c are valori nenule, se vede că pentru:

$$\begin{array}{ll} v > \bar{v} & u < u_0 \\ v < \bar{v} & u > u_0 \end{array} \qquad (7)$$

adică particulele cu viteze mai mari decît viteza medie a ansamblului de particule aflat în sedimentare sînt mai puțin numeroase decît particulele cu o aceeași viteză, în ipoteza sedimentării după distribuția ideală, și invers. Așadar, particulele mai rapide decît media sînt mai puține, pe cînd cele cu viteza mai mică decît media sînt mai multe. Această observație constituie, de fapt, esența fenomenului de sedimentare frînată;

— cînd constanta k_1 tinde către zero, adică numărul ciocnirilor este neglijabil, atunci u tinde către u_0, deci repartiția ideală se va menține pe toată durata sedimentării;

— cînd $v = \bar{v}$, atunci $u = u_0$, deci prin cunoașterea repartiției ideale u_0 și a celei reale u se poate afla viteza medie de sedimentare, care servește ca mărime de proiectare.

Determinări experimentale

Pentru experimentare s-au folosit suspensii de carbonat de calciu în apă. Carbonatul de calciu s-a sitat în prealabil, reținînd pentru lucru fracțiunea cu diametrul mediu al granulelor de 45 μm, avînd un spectru îngust de granulații —50+40 μm (considerată cu suficientă precizie ca monodispersă). S-a măsurat densitatea reală a carbonatului de calciu sub formă uscată și umedă. Cele două densități diferă mult, fapt explicabil datorită structurii poroase a particulelor, care înglobează lichid. Deci, în calcule s-a folosit densitatea materialului umed, 1 070 kg/m³.

Au fost preparate suspensii de diferite concentrații volumetrice, limita superioară de concentrații fiind impusă, mai ales, de metoda de lucru, care va fi descrisă în cele ce urmează.

S-au folosit concentrații între 0,1 și 10%.

Suspensiile de carbonat de calciu în apă astfel obținute au fost cercetate nefelometric. În acest scop s-a folosit un aparat SPEKOL cu anexa TK. În acest fel s-a urmărit intensitatea luminii difuzate de particulele aflate în suspensie. S-a lucrat la $\lambda = 459$ nm. I_d, intensitatea luminii difuzate în aceste condiții, depinde de mărimile care caracterizează suspensia sau aparatul, după relația:

$$I_d = I_0 \frac{n_1^2 - n^2}{n^2} \frac{N v^2}{\lambda^4 r^2} (1 + \cos^2\beta)$$

unde:

n_1 este indicele de refracție al particulelor;
n — indicele de refracție al mediului;
N — numărul total de particule;
v — volumul mediu al particulei;
r — distanța cuvă-celulă fotoelectrică în aparat;
β — unghiul dintre lumina incidentă și cea difuzată.

Pentru cazul dat, n, n_1, λ, r, β sînt constante. Reiese că lumina difuzată este proporțională cu numărul de particule din suspensie, deci cu concentrația acesteia. Suspensiile se agită puternic și se introduc în cuvele aparatului. Fixînd amplificarea necesară pentru o precizie maximă de citire, după verificarea punctului de zero al aparatului cu etalonul, se fac citirile la aparatul de măsură, se urmăresc indicațiile pînă ce semnalul devine zero, deci sedimentarea este terminată. Semnalul fiind proporțional cu numărul de particule, întrucît se consideră valoarea inițială citită drept 100%, toate celelalte citiri trebuie raportate la aceasta.

Compararea datelor experimentale cu datele teoretice

Diametrul mediu al particulelor este de 45 μm, iar densitatea particulelor umede, determinată experimental, este 1 070 kg/m³. Cu aceste valori, cu ajutorul relației lui S t o k e s [1] se calculează viteza medie teoretică de sedimentare $\bar{v}_0 = 0{,}7.10^{-4}$ m/s. Așadar, o particulă aflată la partea superioară a cuvei avînd înălțimea $h = 2{,}7.10^{-2}$ m se depune după un timp de 386 s. Un timp de depunere apropiat se obține experimental pentru concentrația volu-

metrică de 0,1%. La concentrații mai mari se observă un timp de depunere din ce în ce mai mare. Această observație concordă calitativ cu relația (6), potrivit căreia, la concentrații mici, sedimentarea se apropie de cea teoretică, iar pe măsură ce concentrația crește, fenomenul de frînare devine tot mai important.

În cele ce urmează se propune o cale de verificare aproximativă a relației (6) cu ajutorul datelor experimentale obținute în modul indicat.

Pentru a se determina repartiția inițială a vitezelor u_0 trebuie să se țină seamă de modul în care s-au făcut experiențele. Mai întîi se remarcă faptul că o definiție funcțională a vitezei se poate da prin relația:

$$v = + h \frac{\mathrm{d}T}{d\tau} = - h \frac{\mathrm{d}R}{d\tau} \tag{8}$$

unde T, R reprezintă procentul de particule trecute (depuse), respectiv rămase în suspensie ($T = 1 - R$); h — înălțimea cuvei, iar τ — timpul.

Potrivit acestei definiții, cu cît trec mai multe particule în unitatea de timp prin suspensie, cu atît este mai mare viteza de depunere. O astfel de proporționalitate este naturală.

Constanta de proporționalitate se obține prin integrare:

$$h = \int \bar{v} \mathrm{d}\tau = \int h \ \mathrm{d}T = h \ (T_{\tau = \infty} - T_{\tau = 0}) = h \ \ (1-0) = h$$

Ecuația integrală (6) se scrie în forma aproximativă

$$u = u_0 \ [1 - k_1 \ c \ (v - \bar{v})] \tag{9}$$

Aici, s-a utilizat relația $(1 + x)^{-1} \approx 1 - x$. Această aproximație nu poate fi valabilă pentru valori mari ale constantei empirice k_1, ale concentrației c sau ale diferenței între viteza v și viteza medie $\bar{v}$.

Din (9) prin integrare și prin utilizarea relației (5) se obține:

$$\bar{v} = \bar{v}_0 - \mathrm{k}_1 \sigma_0^2 \mathrm{C} \tag{10}$$

unde $\sigma_0^2 = \bar{v}_0^2 - (\bar{v}_0)^2$ este abaterea medie pătratică a vitezelor teoretice și poate fi calculată dacă se cunoaște distribuția granulometrică a particulelor.

Din relația (10) rezultă că există o concentrație de particule la care viteza medie a sistemului dispers se anulează. Această concentrație va fi numită concentrație de blocaj c_b:

$$c_b = \frac{\bar{v}_0}{k_1 \sigma_0^2} \tag{11}$$

Din (10) și (11) se obține o formulă pentru calculul vitezei medii de sedimentare:

$$\bar{v} = \bar{v}_0 \left(1 - \frac{C}{C_b}\right) \tag{12}$$

Așadar, în condițiile în care aproximația (9) este valabilă viteza medie scade liniar cu concentrația.

Relația (12) conține o constantă empirică, care este, însă, determinată de forma particulelor și corespunde așezării compacte a particulelor. Pentru particule sferice $C_b \approx 0{,}5$ [1].

În general, particulele nesferice au valori mai mici pentru C_b.

Valoarea lui C_b poate fi determinată prin cunoașterea fracției de goluri ε, cu relația: $C_b = 1 - \varepsilon$ [1]

Pentru a determina dependența procentului de particule rămase în suspensie în funcție de timp se utilizează relațiile (8) și (12).

Rezultă.

$$- h \frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}\tau} = \bar{v}_0 \left(1 - \frac{C}{C_b}\right) \tag{13}$$

De aici, prin integrare:

$$R = R_0 - \frac{\tau \ \bar{v}_0}{h} \left(1 - \frac{C}{C_b}\right) \tag{14}$$

unde R_0 este procentul inițial de particule în suspensie (100%).

Relația (14) arată că:

— procentul de material rămas în suspensie scade liniar în timp;

— la concentrații mai mari procentul de particule rămase are valori mai mari la același moment τ;

— la viteze teoretice mari depunerea este rapidă.

Dacă se înlocuiesc valorile $R_0 = 1 \quad C_b = 0{,}5$ $\bar{v}_0 = 7 \cdot 10^{-5}$ m/s, $h = 2{,}7 \cdot 10^{-2}$ m rezultă o formulă pentru calculul procentului de particule, rămase în suspensie, în funcție de timp și concentrație:

$$R = 1 - \frac{\tau}{386} (1 - 2\,c) \tag{15}$$

În tabelul 1 sînt prezentate rezultatele experimentale și cele calculate cu relația aproximativă (15).

Concluzii

Pentru concentrații cuprinse între 3 și 10% concordanța teoriei cu experiența este satisfăcătoare.

La timpi mari concordanța între teorie și experiență este mai slabă. Aceasta deoarece în cuva în care se desfășoară sedimentarea se acumulează la partea inferioară o suspensie îngroșată, care dă o contribuție nefelometrică practic constantă. Într-un utilaj real de sedimentare această contribuție nu este esențială.

Relația (14) este utilă pentru proiectarea utilajelor de separare a sistemelor disperse. Se poate calcula înălțimea utilajului de separare dacă se impune procentul de particule rămase acceptabil R, și τ egal cu timpul necesar pentru parcurgerea utilajului de către suspensie [1]. Relația de proiectare devine:

$$h = \frac{\tau \bar{v}_0 \ (1 - C/C_b)}{R_0 - R} \tag{16}$$

Tabelul 1

DEPENDENȚA PROCENTULUI DE PARTICULE RĂMASE ÎN SUSPENSIE DE TIMPUL τ, LA DIFERITE CONCENTRAȚII

Concentrația, %	Timpul, s	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360
3	R experiență	1	0,92	0,84	0,75	0,66	0,59	0,52	0,47	0,41	0,35	0,3	0,26	0,22
	R calcul	1	0,92	0,55	0,78	0,7	0,63	0,56	0,49	0,43	0,34	0,27	0,2	0,13
5	R experiență	1	0,91	0,84	0,76	0,69	0,62	0,57	0,5	0,44	0,39	0,33	0,28	0,24
	R calcul	1	0,93	0,86	0,79	0,72	0,65	0,57	0,5	0,43	0,36	0,29	0,22	0,15
7,5	R experiență	1	0,94	0,90	0,82	0,72	0,65	0,57	0,51	0,47	0,4	0,35	0,31	0,27
	R calcul	1	0,934	0,87	0,81	0,73	0,67	0,61	0,54	0,47	0,41	0,34	0,28	0,21
10	R experiență	1	0,95	0,91	0,83	0,74	0,68	0,62	0,56	0,5	0,44	0,39	0,35	0,31
	R calcul	1	0,94	0,88	0,82	0,75	0,69	0,63	0,56	0,5	0,44	0,38	0,32	0,25

ANEXĂ

O cauză a transferului discontinuu o constituie ciocnirile între particulele care sedimentează. Se va detalia contribuția acestora pe o cale analogă celei folosite de Boltzmann [4]. Variația în timp a mărimii u datorate ciocnirilor este proporțională cu suma:

$$\Sigma(\Gamma_{ij}^{(+)} - \Gamma_{ij}^{(-)}) \qquad (1)$$

unde: $\Gamma_{ij}^{(-)}\, dx\, dv\, dt$ este numărul de particule ieșite din elementul $dxdv$ (x poziție, v viteză) prin ciocniri cu particule de tip j în intervalul de timp dt (adică, numărul de particule care nu mai au după ciocnire viteze între v, $v + dv$ și poziții între x, $x + dx$).

$\Gamma_{ij}^{(+)}\, dxdvdt$ este numărul de particule intrate în elementul $dxdv$ prin ciocniri cu particule de tip j în intervalul dt.

Dacă se consideră o particulă de tip i în poziția x, cu viteza v_i, particulele de tip j se apropie cu viteza relativă $v_i - v_j > 0$. Lungimea relativă a drumului parcurs de particule de tip j în dt este $(v_i - v_j)\, dt$, iar numărul probabil de particule în această porțiune din drumul particulelor este obținut prin integrarea pentru toate vitezele posibile:

$$\int_o^{v_i} u_j\,(x,\, v_j,\, t)\,(v_i - v_j)\; dt\, dv_j$$

Aceste particule se ciocnesc cu particula de tip i situată în poziția x, a cărei probabilitate de a fi în elementul $dxdv$ este $u_i\,(x,\, v_i,\, t)\; dxdv_i$.

Deci:

$$\Gamma_{ij}^{(-)}\, dx\, dv_i dt =$$

$$= dx\, dv_i dt\, u_i\,(x, v_i, t) \int_o^{v_i} u_j\,(x, v_j, t)\,(v_i - v_j) dv_j \qquad (2)$$

Pentru $\Gamma_{ij}^{(+)}$ contribuie particule cu $(v_j - v_i) > 0$ deci:

$$\Gamma_{ij}\, dx\, dv_i\, dt = dx\, dv_i\, dt\, u_i\,(x, v_i\, t) \int_{vi}^{\infty} u_j\;(x, v_j, t)\,(v_j - v_i)\;\; dv_j \qquad (3)$$

Ecuațiile (2) și (3) dau:

$$\Gamma_{ij}^{(+)} - \Gamma_{ij}^{(+)} = u_i \int_{v_i}^{-\infty} u_j\,(v_j - v_i)\;\; dv_j - u_i \int_o^{v_i} u_j (v_i - v_j) dv_j =$$

$$= u_i \int_o^{\infty} u_j v_j dv_j - u_i v_i \int_o^{\infty} u_j dv_j = u_i \bar{v}_j v_j - u_i v_i c_j \qquad (4)$$

În relația (4) $\bar{v}$ este viteza medie, iar c — concentrația exprimată în număr de particule pe unitatea de lungime (vezi definiția lui $u dxdv$):

$$\bar{v} = \frac{1}{c} \int v u dv \qquad (5)$$

Deoarece indicii i și j se referă la particule, din (1) rezultă că se poate scrie contribuția ciocnirilor sub forma:

$$d_1 k_1\, (\bar{v} - v)\; c \qquad (6)$$

unde k_1 este o constantă de proporționalitate empirică, iar d_1 provine din ecuația (1).

Deci, termenul integral corespunzător ciocnirilor se scrie:

$$d_1 \int u\;(\tau, y)\, P_d = d_1 k_1 u c\,(\bar{v} - v)$$

Bibliografie

1. Bratu, Em. A. Operații și utilaje în industria chimică, 1, ed. II, București, Ed. tehnică, 1969.
2. Iordache, O., Bratu, Em. A., Rev. Chim. nr. 2, 1975, p. 178.
3. Iordache, O., Rev. Chim. nr. 6, 1974, p. 504.
4. Chapman, S., Cowling T., The Mathematical Theory of Non-Uniform Gazes, Univ. Press. Cambridge 1952.
5. Feller, W., Trans Amer. Math. Soc., 48, 1940, p. 488 (errata ibid. 58, 1945, p. 474).
6. Iosifescu, M., Mihoc, Gh., Theodorescu, R. Teoria probabilităților și statistica matematică, Ed. tehnică, București, 1966.

* * *

recenzie

* * * Gmelin, handbuch der anorganischen chemie. 8. Auflage, Kohlenstoff. Teil D2, Verbindungen **Manual de chimie anorganică,** ediția a 8-a, **Carbon,** Partea D2, Combinații, Springer Verlag, Berlin. 386 pag. Al doilea volum din partea D2 „**Carbon**" cuprinde prezentarea unor derivați, parțial sau total substituiți de halogeni, de CH, CH_2 și CH_3, precum și metanii perhalogenați. Materialul este divizat în patru capitole mari.

Primul capitol se referă la derivați ai metinului; ionii și radicalii CF, CCl, CBr, CJ. Al doilea capitol se ocupă cu derivați ai metilenei; diclor-difluor-, dibrom-carbene și ionii acestora, fluorclorcarbena, carbenele CFBr, CFJ, CClBr, CClJ și CBrJ, clorcarbenele, carbenele CHBr și CHJ. Al treilea capitol are drept subiect derivații metilului: radicalii și ionii trifluormetil, triclormetil, tribrommetil și triiodmetil, radicalul difluorclormetil, radicalii CF_2Br, CF_2J, $CFCl_2$, CFJ_2, CCl_2Br, CCl_2J, $CClBr_2$, $CClJ_2$ etc. precum și radicalii fluormetil, clormetil, brommetil și iodmetil. Al patrulea capitol se referă la derivații metanului, și anume la tetrahalogenmetani de tip CX_4, CX_3Y, CX_2Y_2 și CX_2YZ.

Caracteristic și comun cu alte volume din enciclopedia Gmelin este elaborarea materialului pe baza unei foarte bogate documentații adusă la zi și citată în mare parte ca bibliografie. De asemenea, ca și la majoritatea volumelor din această enciclopedie tabla de materie și titlurile din text sînt date și în limba engleză,

NICOLAE SDRULA
DUMITRU SĂNDULESCU

Introducere în tehnologia proceselor de membrană

D.C.542.66

The paper presents a review of the possibilities of separation through membranes. The general characteristics of the membrane processes are comparatively discussed with the „classical" separation processes.
The most important applications of membrane processes are pointed out and some considerations are made on their future.

Fenomenele de membrană și procesele de separare potențiale pe baza acestora nu sînt noi; studiul acestora a constituit un aspect important al chimiei fizice teoretice de aproximativ un secol. În laborator, chimiștii au utilizat consecvent membranele pentru o diversitate mare de studii științifice și purificări pe scară mică, în laborator.

Trecerea acestor procese în tehnologia industrială de asemenea nu este nouă, aceasta făcîndu-se cu o intermitență de aproximativ cincizeci de ani. Este important să se remarce că în ultimul timp procesele de separare și purificare prin membrane au căpătat o dezvoltare și o atenție din ce în ce mai mare asigurîndu-le o aplicare sigură industrială.

Pînă nu de mult, utilizarea limitată a proceselor de membrană se datora membranelor ineficiente și echipamentului necorespunzător. Progresele făcute în chimia polimerilor în ultimii douăzeci de ani, cuplate cu preocuparea crescîndă pentru proiectarea de echipament care să poată utiliza efectiv proprietățile de separare ale membranelor și să realizeze o separare pe scară largă în mod practic și economic, au schimbat situația existentă. Astăzi, cercetarea în domeniul proceselor de membrană este foarte intensă sub toate aspectele (teoretic, experimental și comercial) și s-au realizat mari progrese în ceea ce privește metodele de separare și purificare.

Membrane

În general, membrana este o interfață între două medii fluide, care acționează ca o barieră imperfectă la transportul speciilor prezente în cele două faze separate.

Din punct de vedere funcțional, cele două caracteristici posibile ale membranelor sînt semipermeabilitatea și selectivitatea de permeabilitate (permselectivitate) [1, 2].

Membranele semipermeabile prezintă proprietăți de transport selectiv. În mod obișnuit se consideră trei tipuri de structuri ale membranelor semipermeabile, clasificate după tipul de transport prin ele, și anume: membrane microporoase [3] — transport prin mecanism cu pori, membrane de difuziune moleculară [4] — transport difuzional activat termic, și membrane de tip ultrafiltre [5, 6] — transport concomitent prin mecanism cu pori și difuzional.

Membranele cu selectivitate la permeabilitate se caracterizează prin prezența grupelor ionizate legate covalent, neutralizate electric prin prezența unui ion mobil de semn contrar sau contraion. În prezența unei soluții electrolitice, membrana are tendința de a respinge ionii mobili de același semn (coionii) printr-un mecanism analog efectului Donnan. Deci, are loc o excludere electrolitică sau o excludere Donnan [7]. După cum grupările fixe în membrană sînt ionizate pozitiv sau negativ, membrana este schimbătoare de anioni sau cationi. Membranele schimbătoare de cationi au un cation drept contraion mobil electrolitic; membranele schimbătoare de anioni au un anion mobil. Membranele amfotere au regiuni anionit și cationit distribuite la întîmplare [8, 9]. Acest tip de membrane se apropie de membranele biologice și, în funcție de pH, pot funcționa ca membrane schimbătoare de anioni sau cationi. O membrană „mozaic" prezintă regiuni cationit și anionit distincte și așezate paralel unele față de altele [10]. Dacă membrana rezultă prin asocierea unui strat schimbător de anioni și a unui strat schimbător de cationi, legate direct sau prin intermediul unui strat poros, ea se numește bipolară [11]; aceasta este analoagă electrolitic unui sistem electronic p—n.

Aproape toate proprietățile membranelor schimbătoare de ioni se bazează pe existența grupelor de acid sulfonic; numai cîteva membrane au grupe de acid poliacrilic sau alți compuși carboxilici. Proprietățile membranelor schimbătoare de anioni se bazează pe existența grupei de benziltrimetilamoniu și a compușilor de piridină cuaternari sau poliamine alifatice cuaternare [12].

Din punct de vedere structural, macroscopic, membranele pot fi omogene sau eterogene [13].

Vizual, membranele omogene apar ca fiind constituite dintr-o singură fază, chiar dacă microscopic se observă mai multe, și prezintă caracteristici funcționale uniforme (de exemplu, o membrană hidrofilică este numită omogenă, chiar dacă apa este un com-

ponent obligatoriu), iar cele eterogene, par a fi constituite din două sau mai multe faze, şi se obţin în mod uzual prin dispersia unui component într-un alt component. Exemple clasice de membrane eterogene includ: cauciuc conţinînd un material de umplutură anorganic (umplutura joacă numai un rol mecanic) sau o răşină schimbătoare de ioni fin divizată dispersată într-un liant inert (răşina afectează simţitor proprietăţile de transport).

Membranele de precipitat sînt membrane eterogene obţinute „in situ" printr-o reacţie chimică sau electrochimică.

O membrană întărită (ranforsată) este cea în care un material filabil, sau un material nefilabil, ca, de exemplu, hîrtia, este utilizat ca suport mecanic.

O membrană asimetrică este o membrană cu structură laminată, structura ei influenţînd proprietăţile de transport. Un exemplu clasic este membrana asimetrică din acetat de celuloză, descoperită de Loeb şi Sourirajan pentru ultrafiltrare [14, 15]. Membranele asimetrice sînt mai permeabile şi mai eficiente decît cele cu structură izotropă; ele formează obiectul a numeroase studii [16—32]. Membranele schimbătoare de ioni pot fi făcute de asemenea asimetrice, în mod uzual, pentru a distinge ionii de acelaşi semn, dar cu sarcini diferite.

Iniţial, cercetătorii au utilizat ca membrane materiale naturale cum ar fi: gelatină, piele, cauciuc natural, pergament, măruntaie de porc şi oaie. Al doilea stadiu de dezvoltare a membranelor, a fost utilizarea celulozei regenerate şi a esterilor de celuloză. Chiar şi astăzi aceşti esteri sintetici pe bază de polimer natural sînt printre cele mai răspîndite materiale utilizate la obţinerea membranelor comerciale [33, 34]. În ultimii treizeci de ani, poliesterii, răşinile alchidice, polietilena, politetrafluoretilena, polistirenul sulfonat şi multe alte materiale sintetice au devenit importante în studiul fenomenelor de transport prin membrane.

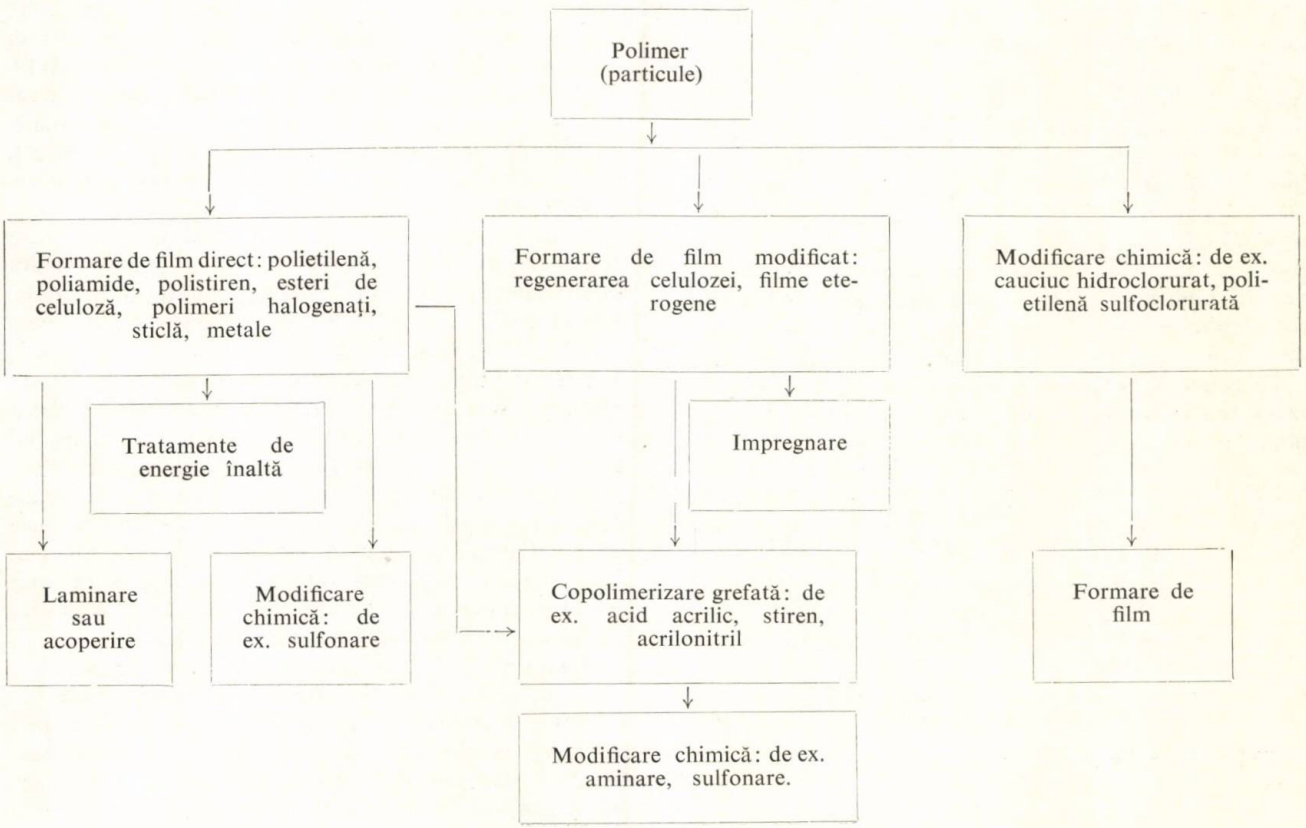
Membranele se pot obţine printr-o largă varietate de metode, cîteva dintre acestea fiind indicate în tabelul 1 [13]. Metoda cea mai uzuală de fabricare a membranelor este formarea directă a filmului. Modificarea chimică a unui film format este o metodă clasică de preparare a membranelor schimbătoare de ioni.

O treaptă care a fost omisă în tabelul 1 poate fi numită modificare fizică sau condiţionare. În mod normal, tratamente fizice, ca: lustruirea, orientarea, relaxarea sau impregnarea intervin în mod obişnuit în procesul de obţinere a membranelor.

Membranele sintetice constituie un material de primă importanţă în diverse procese tehnologice de separare şi de purificare. Dacă, în prezent, pe scară industrială ele au o aplicare relativ redusă, aceasta se explică prin faptul că exploatarea lor nu este încă economică, ca urmare a lipsei de membrane cu performanţe satisfăcătoare. Adesea, o membrană care prezintă o comportare funcţională ideală posedă proprietăţi mecanice mediocre, şi invers. În plus, o durată de viaţă limitată micşorează rentabilitatea membranelor din comerţ; ele trebuie să reziste fără a suferi modificări structurale la variaţii de temperatură, de presiune şi de tărie ionică şi să poată fi manipulate şi întreţinute cît mai uşor.

Tabelul 1

DIFERITE METODE DE PREPARARE A MEMBRANELOR



Tabelul 2

COST RELATIV DE SEPARARE A APEI PENTRU PROCESE DE SEPARARE COMPETITIVE

Proces	Cost relativ
Evaporare şi evaporare în vid	0,07—1,5
Uscare pe valţ	8,00
Uscare prin pulverizare	6—8,00
Uscare prin îngheţare	100
Concentrare prin îngheţare	0,2—15
Centrifugare	0,1—3,00
Ultrafiltrare şi osmoză inversă	0,07—1,5
Electrodializă	0,07—1,5

Procese de membrană

Deşi procesele de membrană se studiază de aproximativ un secol, recent ele au început să prezinte interes pentru separările industriale. Membranele se utilizează în procesele de separare în cazul sistemelor dificil sau costisitor de separat prin metodele uzuale.

Procesele de membrană sînt metode de separare care permit separarea materialelor dizolvate, unul de altul sau dintr-un solvent, fără schimbarea fazei. În contrast cu evaporarea şi cristalizarea, procesele de membrană nu necesită energia reprezentată de căldura latentă de vaporizare şi de cristalizare. Deoarece costurile energiei au o pondere însemnată în costurile de operare totale pentru multe separări, devine interesantă posibilitatea realizării unor economii importante de energie prin utilizarea membranelor. Cu toate acestea, pentru a se reduce costul de operare total, fluxul prin membrane trebuie să fie suficient de mare, astfel încît să permită utilizarea unor suprafeţe de membrane mici, care se reflectă în costul scăzut al echipamentului.

De asemenea, procesele de membrană nu necesită temperaturi ridicate în comparaţie cu evaporarea, distilarea, uscarea pe valţ şi uscarea prin pulverizare, putîndu-se astfel separa fără pericol materiale sensibile la căldură. Totuşi, prin evaporare rezultă, în general, concentraţii mai mari de substanţă dizolvată, iar distilarea este un proces de fabricare foarte selectiv; întrucît, prin procesele de membrană nu se poate realiza separarea prin concentrare la sec, se impune o combinare a unui astfel de proces cu un proces de uscare, pentru îndepărtarea solventului rămas.

Procesele de membrană sînt mai ieftine decît evaporarea sau distilarea, numai în cazul instalaţiilor mici pînă la mărime medie.

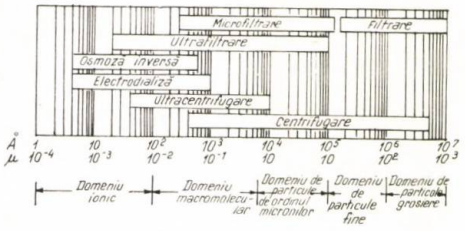


Fig. 1. Procedee de separare în funcţie de dimensiunea particulelor.

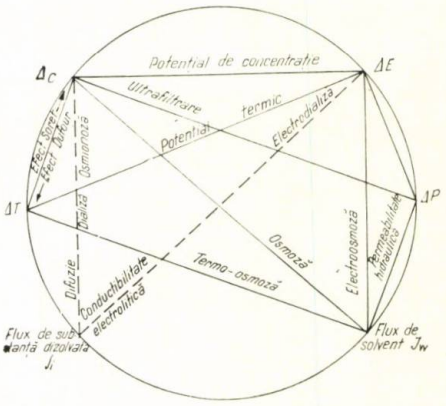


Fig. 2. Schema generală a proceselor de membrană.

Tabelul 2 indică cheltuielile rezultate la separarea apei din diferite tipuri de soluţii, prin cîteva metode de separare [35].

Figura 1 ilustrează domeniul de dimensiuni ale substanţelor dizolvate, coloizilor şi particulelor care pot fi efectiv separate prin diferite procedee de separare.

Se cunosc multe tipuri de procese de membrană, dar toate au anumite trăsături comune, şi anume: un fluid conţinînd doi sau mai mulţi componenţi este în contact cu o parte a membranei care este mai permeabilă faţă de un component decît faţă de celălalt component — o membrană selectivă. Cealaltă parte a membranei este în contact cu un fluid care primeşte componentul transferat prin membrană. Pentru ca transferul componenţilor să aibe loc, este necesară o forţă de acţionare. Supuse acţiunii unor forţe, ca: gradientul de temperatură (ΔT), gradientul de presiune (ΔP), gradientul de potenţial chimic ($\Delta\mu$) şi gradientul de potenţial electric (ΔE), membranele prezintă diferite fenomene de transport, menţionate în „schema generală a proceselor de membrană" (fig. 2) [36].

Dacă se presupune o membrană plasată între două soluţii, fluxul de solvent, J_w, poate rezulta prin aplicarea presiunii (permeabilitate hidraulică), a unui gradient de concentraţie al substanţei dizolvate pentru care membrana este impermeabilă (osmoză), a potenţialului electric (electroosmoză) sau a unui gradient de temperatură (termoosmoză). Un gradient de temperatură poate cauza generarea unui potenţial termic sau a unui gradient de concentraţie (efect Soret). Aceste efecte nu necesită prezenţa unei membrane, dar se întîlnesc ca fenomene cuplate în procesele de membrană, astfel încît sînt prezentate în schemă. Un gradient de concentraţie (sau a tipului de ion) poate conduce la un potenţial de concentraţie sau la un gradient de temperatură (efect Dufour).

Fluxul de substanţă dizolvată, J_i, unde i indică ioni, poate rezulta prin aplicarea unui cîmp electric (conductibilitate electrolitică), care în cazul membranei selective corespunde electrodializei. De asemenea, un flux de substanţă dizolvată apare la aplicarea unui gradient de concentraţie (difuziune); realizat

Tabelul 3

PROCESE DE MEMBRANĂ

Nr. crt.	Proces	Forţă de acţionare	Membrană	Flux primar	Rezultatul principal şi comentarii
1	Filtrare	Presiune	Microporoase	Solvent	Se reţin particule materiale prin sitare.
2	Ultrafiltrare	Presiune	Ultrafiltre	Solvent	Se reţin coloizi şi substanţe dizolvate.
3	Permeaţie	Presiune	Difuziune	Transport selectiv al componentului cel mai mobil	Pentru gaze şi lichide; numită osmoză inversă pentru îndepărtarea substanţelor dizolvate; coeficienţi de difuziune constanţi în membrană.
4	Pervaporare	Vid	Difuziune	Transport selectiv al componentului cel mai mobil	Coeficienţii de difuziune variază în membrană; o parte a membranei este uscată.
5	Dializă	Concentraţie	Ultrafiltre	Substanţe dizolvate	Se transportă substanţe dizolvate mici; hemodializa este o subcategorie.
6	Diazoliză	Concentraţie	Ultrafiltre	Transportul selectiv al componentului cel mai mobil	Solvenţi diferiţi pe fiecare parte a membranei; coeficienţii de difuziune variază în membrană; solvenţii de asemenea interdifuzează.
7	Piezodializă	Presiune	Schimbătoare de ioni „mozaic"	Substanţă dizolvată ionică	Transport selectiv al substanţei dizolvate ionice care este mai permeabilă decît solventul neionic.
8	Electroforeză cu curgere fortaţă	Presiune şi electrică	Microporoase şi ultrafiltre, alternant	Solvent	Se reţin materiale coloidale încărcate de membranele microporoase.
9	Electrodializă	Electrică	Tipuri schimbătoare de ioni, alternant	Substanţă dizolvată ionică	Se îndepărtează substanţe dizolvate; operează imperfect cu membrane neîncarcate.
10	Electroosmoză	Electrică	Oricare sau fără membrană	Solvent	Se transferă solvent.
11	Electrodecantare	Electrică şi termică	Schimbătoare de ioni (uzual, schimbătoare de cationi)	Solvent	Material ionic concentrat în jos; solvent concentrat în sus; de asemenea, coloizi încărcaţi în jos.
12	Epuizare prin transport	Electrică	Schimbătoare de ioni (uzual, schimbătoare de cationi şi ultrafiltre, alternant).	Substanţă dizolvată ionică	Electrodializă simplificată cu densitate de curent înaltă.
13	Osmionoză	Concentraţie	Schimbătoare de ioni	Substanţă dizolvată ionică	Trei niveluri de concentraţie generează forţa de acţionare; se îndepărtează substanţe dizolvate.
14	Osmoză	Concentraţie	Ultrafiltre sau difuziune	Solvent	Solventul pătrunde în soluţia concentrată; măsurători utile în laborator (osmometrie).
15	Termoosmoză	Temperatură	Ultrafiltre sau difuziune	Solvent	Solventul părăseşte soluţia concentrată; rar studiată.
16	Efect Soret	Temperatură	Difuziune	Substanţă dizolvată	Dezechilibru chimic; rar studiat.
17	Efect Dufour	Concentraţie	Difuziune	Termic	Dezechilibru termic; dificil de măsurat.
18	Potenţial de scurgere	Presiune	Oricare sau fără membrană	Solvent	Generarea unui potenţial electric
19	Celule electrolitice	Concentraţie	Microporoase	Substanţă dizolvată ionică	Sursă de energie electrică
20	Celule termogalvanice	Temperatură	Schimbătoare de ioni (uzual, schimbătoare de cationi)	Substanţă dizolvată ionică	Sursă de energie electrică

Tabelul 4

CÎTEVA UTILIZĂRI ALE PROCESELOR DE SEPARARE PRIN MEMBRANE

Nr. crt.	Proces	Scară	Utilizare
1.	Electrodializă	Comercială	— Concentrarea clorurii de sodiu [38, 39]. — Tratamentul apelor [40, 41]. — Electrohidromerizarea. — Eliminarea sărurilor din zer. — Demineralizarea soluțiilor de dextroză și sucroză. — Prepararea emulsiilor fotografice [42].
		Instalație-pilot	— Regenerarea soluției de absorbție a SO_2. — Recuperarea acidului din leșia epuizată de decapare. — Recuperarea substanțelor valoroase din deșeurile din industria celulozei.
2.	Osmoză inversă	Comercială	— Concentrarea zerului [43]. — Tratamentul apelor reziduale [44].
		Instalație-pilot	— Recuperarea substanțelor valoroase din deșeurile de placare. — Concentrarea sucului de portocale. — Concentrarea cafelei.
3.	Ultrafiltrare	Comercială	— Recuperarea proteinelor din zer. — Recuperarea substanțelor valoroase de la operațiile de electro-acoperire cu vopsea.
		Instalație-pilot	— Recuperarea proteinelor din soia. — Concentrarea albușului de ou. — Hidroliza amidonului la zaharuri.
4.	Dializă	Comercială	— Separarea NaOH de hemiceluloză [45].
5.	Dializă Donnan	Instalație-pilot	— Concentrarea ionilor uranil [46].
6.	Permeație de gaz	Instalație-pilot	— Separarea H_2 de alte gaze [47]. — Separarea He din gazul natural [48]. — Separarea O_2 din aer [49].
7.	Pervaporare	Laborator	— Separarea o-xilenului din amestecul de *o*- și *p*- și *m*- xileni [50—52].

printr-o membrană selectivă, fenomenul se numește dializă, în timp ce într-un caz special, trei trepte de concentrație, se numește osmionoză. Ultrafiltrarea constă în crearea unui gradient de concentrație sub acțiunea presiunii.

Este important să se remarce faptul că sub acțiunea unei forțe determinate pot apărea simultan mai multe efecte, astfel încît efectul principal poate fi compensat de efectele secundare. De exemplu, ultrafiltrarea unei sări este însoțită de permeabilitate hidraulică, precum și de difuziune, de osmoză, posibil, de potențial de curgere și de efecte termice. De asemenea, electrodializa va implica electroosmoză și, posibil, un potențial de curgere, precum și un potențial de concentrație și efecte termice.

Idealizarea unui fenomen necuplat este indicată prin linii pline; sugerarea unui fenomen cuplat este implicită prin utilizarea schemei din figura 2. Procesele asociate cu un fenomen pur (cum este de exemplu, osmoza, termoosmoza, electroosmoza și permeabilitatea hidraulică) implică utilizarea unei membrane selective.

Prezentarea schematică este folositoare și sugestivă; totuși, aceasta nu reușește să specifice care fenomene sînt dependente de o substanță ionizată dizolvată și care sînt dependente de o membrană selectivă.

O prezentare mai detaliată a proceselor de membrană este redată în tabelul 3 [2].

Principalele tehnici utilizate și bazate pe membranele semipermeabile sînt dializa, permeația de gaz și de lichid, ultrafiltrarea și osmoza inversă. Membranele selective intervin în electrodializă, electrodecantare și celule electrochimice. Ansamblul tehnicilor precizate sînt utilizate în principal pentru desalinizarea apei și recuperarea deșeurilor industriale, dar se tinde spre aplicarea acestora din ce în ce mai mult în industriile alimentară, sanitară, farmaceutică, medicală, petrochimică etc., unde folosirea lor este încă limitată de probleme de ordin tehnic și economic. Cîteva utilizări ale proceselor de membrană sînt redate în tabelul 4.

În concluzie, se poate spune că fenomenele de membrană au deschis noi orizonturi în domeniul științelor aplicate. Dacă electrodializa are o adevărată importanță comercială în prezent, osmoza inversă este pe cale de a atinge același nivel, iar procesele de permeație înregistrează un real progres. Cercetarea, pură sau aplicată, a fenomenelor de membrană este în plină dezvoltare. Chimiștii fizicieni au studiat fenomenele de membrană de aproximativ un secol; chimiștii au descoperit o varietate de suprafețe de separare; în viitor, inginerii chimiști vor trebui să realizeze potențialul intrinsec impresionant al separărilor prin membrană.

Bibliografie

1. Jerome, R. Ind. Chim. Belge, **35**, nr. 7—8, 1970, p. 591.
2. Friedlander, H. Z. Membranes, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Bikales, N. M., ed., Interscience New York, **8**, 1962, p. 620.
3. Gelman, C., Anal. Chem., **37**, nr. 6, 1965, p. 29A.
4. Rogers, C. E. Physics and Chemistry of the Organic Solid State, Fox, D., Labes, M. M., Weissberger, A. eds., Interscience New York, **2**, 1965, p. 509.
5. Craig, L., Konigsberg, W., J. Phys. Chem., **65**, nr. 1, 1961, p. 166.
6. Schott, H., J. Phys. Chem., **68**, nr. 12, 1964, p. 3612.
7. Bergsma, F. Dechema Monographien, **47**, nr. 805—834, 1962, p. 449.
8. Manecke, G., Heller, H. Makromol. Chem., **55**, 1962, p. 51.
9. Manecke, G., Heller, H. Makromol. Chem., **59**, 1963, p. 106.
10. Sollner, K. Science, **124**, 1965, p. 939.
11. Friedlander, H. Z., J. Polymer Sci., **C4**, 1963, p. 1447.
12. Gregor, H. P. Makromol. Chem., Intern. Symposium, **4**, 1967, p. 329.
13. Friedlander, H. Z., Rickles, R. N. Chem. Eng., **121**, mart., 1966.
14. Loeb, S., Sourirajan, S., U. S. Patent, **3**, 1964, p. 133, 132.
15. Loeb, S., Sourirajan, S., Weaver, D. E., U. S. Patent, **3**, 133137, 1964.
16. Carter, J. W., British Chem. Eng., **13**, nr. 4, 1968, p. 533.

17. Rogers, C. E., Steinberg, S., Salovey, R., J. Polymre Sci., A1, 6, nr. 5, 1968, p. 1409.
18. Banks, W., Sharples, A., J. Appl. Chem., 16, nr. 28; 16, nr. 3, 94; 16, nr. 5, 1966, p. 153.
19. Kopecek, J., Sourirajan, S., J. Appl. Polymer Sci., 13, nr. 4, 1969, p. 637.
20. Agrawal, J. P., Sourirajan, S., Ind. Eng. Chem., 61, nr. 11, 1969, p. 62.
21. Sourirajan, S., Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., 6, nr. 1, 1967, p. 154.
22. Kimura, S., Sourirajan, S., A. I. Ch. E. J., 13, nr. 3, 1967, p. 497.
23. Sourirajan, S., Kimura, S., Ind. Eng. Chem., Processes Des. Develop., 6, nr. 4, 1967, p. 504.
24. Kimura, S., Sourirajan, S. Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop, 7, nr. 1, 1968, p. 41.
25. Kimura, S., Sourirajan, S. Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., 7, nr. 2, 1968, p. 197.
26. Kimura, S., Sourirajan, S., Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., 7, nr. 4, 1968, p. 548.
27. Ohya, H., Sourirajan, S., Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., 8, nr. 1, 1969, p. 131.
28. Sourirajan, S., Ind. Eng. Chem., Fundamentals, 2, nr. 1, 1963, p. 51.
29. Riley, R. L., Science, 143, 1964, p. 801.
30. Kesting, R. E., J. Appl. Polymer Sci., 9, nr. 2, p. 663; 9 nr. 5, p. 1873; 9, nr. 7, 1965, p. 2353.
31. Loeb, S., McCutohan, J. W., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., 4, nr. 2, 1965, p. 114.
32. Sourirajan, S., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., 4 nr. 3, 1965, p. 201.
33. Reid, C. E., Breton, E. J., J. Appl. Polymer Sci., 1, nr. 2, 1959, p. 133.
34. Reid, C. E., Breton, E. J., J. Appl. Polymer Sci., 2, 1959, p. 264.
35. Lacey, R. E. Chem. Eng., 56, Sept. 4, 1972.
36. Friedlander, H. Z., Rickles, R. N., Chem. Eng., 111, febr. 1966.
37. Jerome, R., Ind. Chim. Belge, 35, nr. 9, 1970, p. 707.
38. Relichi, Y., Iohikawa, M., Mizutani, I., Onoue, Y. Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., 8, nr. 2, 1969, p. 159.
39. Seko, M. Dechema Monographien, 47, nr. 805—834, 1962, p. 575.
40. Katz, W. E. Dechema Monographien, 47 nr. 805—834. 1962, p. 543.
41. Chen., W. K., Mintz, M. S., Conning, D. G. Dechema Monographien, 47, nr. 805—834, 1962, p. 619.
42. Farrell, J. B., Smith, R. N. Ind. Eng. Chem., 54 nr. 6, 1962, p. 29.
43. Porter, M. C., Michaels, A. S. Chem. Technol., 1, 1971, p. 248.
44. Loeb, S., Milstein, F. Dechema Monographien, 47, nr. 805 — 834, 1962, p. 707.
45. Oldenburg, C. C. Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., 6, nr. 1, 1967, p. 111.
46. Wallace, R. M. Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., 6, nr. 4, 1967, p. 423.
47. Rickles, R. N. Chem. Eng., 133, sept. 27, 1965.
48. Mc. Afee, K. B., J. Chem. Phys., 28, nr. 2, 1958, p. 218.
49. Walters, C. J., Petrol. Ref., 38 nr. 5, 1959, p. 147.
50. Sanders, B. H., Choo, C. Y. Petrol. Ref., 39, nr. 6, 1960, p. 133.
51. Binning, R. C., Lee, R. J., Jennings, J. F., Martin, E. C Ind. Eng. Chem., 53, nr. 1, 1961, p. 45.
52. Binning, R. C., James, F. E. Petrol. Ref., 37, nr. 5, 1958, p. 214.

* * *

recenzie

FRANCISC A. GOTHARD: **Echilibre lichid-vapori. 1. Baze teoretice şi metode de calcul.** Ed. Academiei Republicii Socialiste România, Bucureşti, 1975, 262 pag.

Monografia lui Francisc A. Gothard, cunoscut specialist din ţara noastră în domeniul ingineriei chimice, în special în procesele de separare prin distilare şi rectificare, îşi propune să prezinte în primul volum bazele teoretice şi metodele de calcul pentru echilibrele lichid-vapori. După cum precizează în prefaţă acad. prof. dr. docent Emilian A. Bratu, deşi materialul teoretic se prezintă sintetic, în ceea ce priveşte demonstrarea ecuaţiilor generale, autorul tratează amănunţit formulele de lucru, specificînd domeniile de aplicare, valorile constantelor, erori, comparaţii între mai multe formule. Formulele de calcul prezentate de autor au fost verificate în practică şi pot ajuta atît în cercetare, cît şi în exploatare. De asemenea se face o comparaţie între mai multe formule de calcul, care pot servi în proiectarea instalaţiilor de separare şi rectificare şi care pot fi prelucrate cu ajutorul calculatoarelor.

Materialul conţinut în primul volum al monografiei, dintr-o serie de trei cîte vor apărea în final, reprezintă o sinteză sistematizată pe baza a 262 referinţe bibliografice şi este împărţit în nouă capitole.

În primul capitol sînt enunţate obiectivele lucrării.

Capitolul doi introduce pe cititor în termodinamica echilibrului lichid-vapori făcînd o trecere în revistă a noţiunilor şi relaţiilor de bază şi a echilibrului termodinamic în sisteme eterogene ceea ce are drept scop facilitarea înţelegerii capitolelor următoare. În capitolul trei se aprofundează calculul coeficienţilor de fugacitate din date P—V—T—y, şi cu ajutorul ecuaţiilor de stare, ca de exemplu: virial, semiempirice de gradul trei în volumul molar (Redlich — Kwong, şcoala lui W.C. Edmister), Benedict — Webb — Rubin, Benedict — Webl — Rubin — Starling, cît şi corecţia fugacităţii la starea de referinţă. Volumele molare în fază lichidă reprezintă subiectul capitolului patru. Acestea prezintă importanţă deoarece se utilizează în termenii de corecţie a fugacităţii în fază lichidă, cît şi în ecuaţiile pentru coeficienţii de activitate şi a energiei libere de exces.

În capitolul cinci se tratează parametrii critici ai substanţelor pure şi ai amestecurilor, ca: temperatura, volumul şi presiunea. Aceştia sînt parametrii reducători, în ecuaţiile de stare, care se bazează pe teoria stărilor corespondente. Coeficienţii de activitate în fază lichidă sînt studiaţi în capitolul şase în care sînt aprofundate relaţiile între coeficienţii de activitate şi proprietăţiile în exces pe baza mai multor ecuaţii (derivate din teoria soluţiilor regulare, rezultate din modelul concentraţiilor uniforme, de tip Redlich — Kister, bazate pe conceptul de concentraţie locală ca ecuaţiile Bratu, Wilson, Renon — Prannitz, Heil şi LEMF, Andiappan Mc Lean). Corelarea şi generalizarea rezultatelor experimentale face obiectul capitolului şapte. Se face o clasificare a metodelor de corelare a datelor experimentale şi se discută diferite metode (date experimentale obţinute prin metoda fundamentală, prin analiză multifuncţională, adaptate unor cauze particulare, date experimentale limitate).

Analiza consistenţei termodinamice a datelor experimentale şi calculul erorilor pe baza unor relaţii sînt descrise în capitolul opt.

Capitolul nouă prezintă pe scurt metodele de calcul indirect al echilibrelor lichid-vapori bazate pe determinarea exceselor de energii libere molare sau a parametrilor în ecuaţiile pentru coeficienţii de activitate, folosindu-se relaţiile dintre proprietăţile de exces.

În anexe sînt prezentate tabele de constante şi funcţii utilizate, programul de calcul (întocmit de G. Sorescu) şi prelucrarea datelor experimentale (întocmit de Viorica Dumitraşcu).

La începutul volumului se dă o listă de notaţii, în care se explică simbolurile folosite de autor.

Prin tematica abordată, prin prelucrarea unui imens material bibliografic, cît şi prin aportul original adus se poate considera că această lucrare reprezintă o premieră nu numai în literatura de inginerie chimică din ţara noastră, ci şi pe plan mondial. Scrisă într-un limbaj clar concis, accesibil, lucrarea prin specificul ei se adresează deopotrivă atît cercetătorilor, proiectanţilor, chimiştilor, inginerilor din exploatare, cadrelor din învăţămînt, specialiştilor din industria alimentară, minieră, cît şi studenţilor din facultăţile de specialitate.

Această lucrare completează seria de lucrări de inginerie chimică apărute în ultimul timp în ţara noastră şi este un merit al Editurii Academiei R.S.R., care şi-a asumat sarcina editării acestei monografii.

CORNELIU IORDACHE
RADU PAUL
RAUL MIHAIL

Utilizarea metodei colocației ortogonale în modelarea matematică a reactoarelor catalitice cu strat fix

D.C. 66.023—932.001.57

The use of the orthogonal collocation method in order to solve the mathematical model for catalytic packed-bed reactors is considered. The reactor for oxidation of orthoxylene to phtalic anhydride was chosen as an example.
Some numerical results obtained by the authors in different situations — axial and radial conversion and temperature profiles — are illustrated graphically or in a table.

Colocația ortogonală este o metodă numerică de soluționare a ecuațiilor diferențiale cu derivate parțiale, care s-a dovedit a fi destul de precisă, rapidă și ușor de programat pe calculator. Aceste caracteristici justifică utilizarea ei, în ultimul timp, pentru rezolvarea modelelor matematice ale diferitelor procese specifice ingineriei chimice.

Metoda face parte dintr-o clasă mai generală de aproximări polinomiale cunoscute în literatură sub denumirea de „metoda reziduurilor ponderate" [1]. Varianta colocației ortogonale a fost dezvoltată de către Villadsen și Stewart [2], care au aplicat-o la soluționarea unor probleme din ingineria reactoarelor chimice [3], [4], fiind apoi apreciată de către cercetători și utilizată în prezent destul de des în rezolvarea modelelor matematice ale proceselor neliniare de transfer de masă și căldură [5] — [11].

În această lucrare se exemplifică utilizarea metodei colocației ortogonale la soluționarea modelului matematic al unui reactor catalitic cu strat fix de catalizator. Rezultatele calculelor efectuate pe calculator sînt reprezentate grafic și analizate pentru cîteva situații de aplicare a metodei. Caracteristic este faptul că, prin esența ei, colocația ortogonală permite aproximări mai bune decît cele de ordinul 2 pe care le oferă schemele cu diferențe finite și, deci, o convergență mai rapidă.

Metoda este utilă în dimensionarea reactoarelor chimice, deoarece soluțiile obținute — profilele de concentrație și temperatură în reactor — pot servi pentru stabilirea cu destulă rigurozitate a performanțelor reactorului în diverse condiții parametrice și, prin urmare, la optimizarea lui.

Principiul metodei colocației ortogonale

Colocația se dovedește a fi deosebit de eficientă în problemele care cer determinarea valorilor unei funcții oarecare atunci cînd se cunoaște o lege de variație într-un domeniu dat.

Fie domeniul V limitat de suprafața S. Legea de variație a proprietății y este dată sub forma operatorului $L(y)$. Se consideră că funcția $y(x)$ satisface următorul sistem de ecuații diferențiale:

$$L^V(y) = 0 \text{ în } V \tag{1}$$
$$L^S(y) = 0 \text{ pe } S \tag{2}$$

unde ecuația (2) reprezintă o condiție-limită. Esența colocației constă în aproximarea valorilor y în punctele $(x_1,\ldots,x_n)$ din domeniul V cu valorile unei alte funcții $g(x_1,\ldots,x_n, a_1,\ldots,a_n)$ rezultată prin dezvoltarea în serie a funcției y. Seria g conține n parametri a_i nedeterminați. Ei se pot obține prin înlocuirea funcțiilor g în ecuațiile (1) — (2) și soluționarea sistemului de ecuații algebrice în a_i rezultat pentru cele n puncte alese. Înlocuind expresiile g în ecuațiile (1) — (2), acestea sînt satisfăcute numai pentru valori discrete ale punctelor x_i, numite puncte de colocație. După modul în care sînt alese aceste puncte, se deosebesc trei clase de metode de colocație: interioară, de suprafață și mixtă. În colocația interioară punctele de colocație aparțin exclusiv domeniului V, în cea de suprafață exclusiv suprafeței S, iar în cea mixtă punctele sînt situate atît în interiorul lui V, cît și pe S.

Forma generală a seriei g este $\Sigma\, a_i\, P_i(x^2)$, în care $P_i(x^2)$ reprezintă polinoame de gradul i în x^2. Soluțiile polinomului $P_n(x^2)$ reprezintă tocmai punctele de colocație. În colocația ortogonală, polinoamele $P_i(x^2)$ satisfac următoarea condiție de ortogonalitate:

$$\int_0^1 w\,(x^2)\; P_i\,(x^2)\; P_n\,(x^2)\; \mathrm{d}V = C_i\; \delta_{in} \tag{3}$$

în care $w(x^2)$ este o funcție care are valoarea 1 pentru polinoame tip Legendre sau $1 - x^2$ pentru polinoame Jacobi; elementul de volum $\mathrm{d}V$ poate fi înlocuit cu o expresie dimensional echivalentă, $x^{a-1}\,\mathrm{d}x$ în care: $a = 1$ pentru simetrie plană, $a = 2$, pentru simetrie cilindrică și $a = 3$ pentru simetrie sferică; δ_{in} este constanta lui Kronecker, iar C_i — constanta de ortogonalitate care depinde de simetria domeniului V și de numărul punctelor de colocație. Pentru simetrie cilindrică (caracteristică în general reactoarelor catalitice cu strat fix) seria g este de forma:

$\Sigma\ a_i(z)\ P_i(r^2)$, iar condiția de ortogonalitate este definită de relația:

$$\int_0^1 w(r^2)\ P_i\ (r^2)\ P_n\ (r^2)\ r\ \mathrm{d}r = C_i\ \delta_{in}\quad n = 0,1,\ldots i-1 \qquad (4)$$

Valoarea funcției într-un punct $(r,\ z)$ este dată de expresia:

$$y\ (r,\ z) = y\ (1,\ z) + (1 - r^2) \sum_{i=1}^{N} a_i\ (z)\ P_{i-1}\ (r^2) \qquad (5)$$

Metoda colocației ortogonale poate fi aplicată în două moduri:

a. Alegînd polinoamele $P_i(x)$ cu zerourile lor, punctele de colocație, se introduc în ecuațiile generale *(1)* — *(2)* scrise pentru cele n puncte de colocație și se soluționează sistemul obținut pentru coeficienții a_i. Cunoscînd coeficienții a_i se poate afla, prin intermediul seriei de aproximare g, valoarea funcției y în oricare punct $x_1,\ldots,x_n$.

b. După un algoritm descris de V i l l a d s e n și S t e w a r t [2], ecuațiile (1) — (2) pot fi rezolvate mai convenabil evitînd calculul coeficienților a_i. În această variantă, gradientul și laplacianul pentru $y(x)$ sînt înlocuiți cu valorile funcției în punctele de colocație, multiplicate cu niște coeficienți A_{ij} respectiv B_{ij}:

$$\left.\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}\right|_{x = x_i} = \sum_{j=1}^{n+1} A_{ij} \cdot y\ (x_j) \qquad (6)$$

$$x^{1-a}\ \frac{d}{\mathrm{d}x}\left(x^{a-1}\ \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}\right)\Bigg|_{x = x_i} = \sum_{j=1}^{n+1} B_{ij}\ y(x_j) \qquad (7)$$

$$i = 1,\ldots\ n+1$$

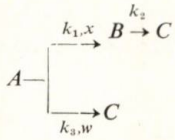
Coeficienții A_{ij}, B_{ij} reprezintă matricele derivatelor de ordinul 1 și 2 și au fost calculați la punctele de colocație de către V i l l a d s e n și S t e w a r t [2] pentru simetrie plană, cilindrică și sferică.

Prin aceste substituții, sistemul de ecuații (1) — (2) este mult simplificat și poate fi soluționat numeric. Soluțiile obținute converg către soluția exactă, cu cît numărul punctelor de colocație n, crește.

În continuare, această a doua variantă *(b)* va fi exemplificată pentru cazul modelului matematic al unui reactor catalitic cu strat fix.

Aplicarea colocației ortogonale la soluționarea modelului matematic al reactorului de oxidare a ortoxilenului.

Schema reacțiilor care se produc în acest reactor este de forma:



(I)

unde: A = *o*-xilen, B = anhidridă ftalică, C = (CO, CO_2).

Ecuațiile cinetice, după F r o m e n t [12] sînt:

$$\begin{aligned} r_A &= (k_1 + k_3)\ y_{A0}\ y_0\ (1 - y) \\ r_B &= y_{A0}\ y_0\ [k_1\ (1 - y) - k_2 x] \\ r_C &= y_{A0}\ y_0\ [k_2 x + k_3\ (1 - y)] \end{aligned} \qquad (II)$$

unde: $y = x + w$; $k_i = \exp\ [D_i - W_i/1{,}986\ (t + T_0)]$ și $t = T - T_0$.

Coeficienții D_i și W_i sînt dați în tabelul 1.

Reactorul poate fi descris de următorul sistem de ecuații diferențiale [12] — [14]:

$$\frac{\partial x}{\partial z} = \alpha_1 \left(\frac{\partial^2 x}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial x}{\partial r}\right) + \beta_1\ r_B \qquad (8)$$

$$\frac{\partial w}{\partial z} = \alpha_1 \left(\frac{(\partial^2 w}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\ \frac{\partial w}{\partial r}\right) + \beta_1\ r_C \qquad (9)$$

$$\frac{\partial t}{\partial z} = \alpha_2 \left(\frac{\partial^2 t}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\ \frac{\partial t}{\partial r}\right) + \beta_2\ r_B + \beta_3\ r_C \qquad (10)$$

cu condițiile-limită:

$$x = 0;\ w = 0;\ t = 0 \text{ la } z = 0;\ 0 \leqslant r \leqslant 1 \qquad (11)$$

$$\frac{\partial x}{\partial r} = 0;\ \frac{\partial w}{\partial r} = 0;\ \frac{\partial t}{\partial r} = 0 \text{ la } r = 0;\ z \geqslant 0 \qquad (12)$$

$$\frac{\partial x}{\partial r} = 0;\ \frac{\partial w}{\partial r} = 0;\ \frac{\partial t}{\partial r} = -\ \frac{\alpha_p\ R_p}{\lambda_r}\ t = -\ \mathrm{Bi} \cdot t$$

$$T_p = T_{ex} = T_0 \qquad \text{la } r = 1 \qquad z \geqslant 0 \qquad (13)$$

Pentru simplificare, se ia în considerație numai reacția principală $A \xrightarrow{k_1} B$, aplicarea metodei descrise făcîndu-se asemănător și pentru cazul mai complex cu trei reacții chimice.

Conform algoritmului lui V i l l a d s e n și S t e w a r t, ecuațiile (8) și (10) se pot scrie astfel:

$$\frac{\mathrm{d}x_i}{\mathrm{d}z} = \alpha_1 \sum_{j=1}^{n+1} B_{ij}\ x_j + \beta_1 \cdot r_{Ai} \qquad (14)$$

$$\frac{\mathrm{d}t_i}{\mathrm{d}z} = \alpha_2 \sum_{j=1}^{n+1} B_{ij}\ t_j + \beta_2\ r_{Ai} \qquad i = 1,\ldots,n \qquad (15)$$

iar condițiile-limită:

$$\sum_{j=1}^{n+1} A_{n+1,j}\ x_j = 0 \qquad (16)$$

$$x_i\ (0) = 0;\ t_i\ (0) = 0 \qquad (17)$$

$$-\ \sum_{j=1}^{n+1} A_{n+1,j}\ t_j = \mathrm{B_i}\ (t_{n+1} - t_p) \qquad (18)$$

În aceste ecuații s-a considerat o colocație mixtă, peretele reactorului fiind și el un punct de colocație (punctul $n + 1$ se află de fapt în stratul de catalizator în imediata vecinătate a peretelui).

Pentru $n = 1$, sistemul de ecuații (14) — (18) se reduce la un model unidimensional, deoarece coeficienții A și B sînt egali și de semn contrar ($A_{21} = -A_{22}$; $B_{11} = -B_{12}$). Condiția-limită (18) este înglobată și ea în ecuația (15), obținîndu-se sistemul:

$$\frac{\mathrm{d}x_1}{\mathrm{d}z} = \beta_1\ r_{A1} \qquad (19)$$

$$\frac{\mathrm{d}t_1}{\mathrm{d}z} = \beta_2\ r_{A2} - \mathrm{Nu'}\ (t_1 - t_p) \qquad (20)$$

în care, după relația tip Jacobi [15]:

$$\frac{1}{\mathrm{Nu'}} = \frac{1}{2\alpha_2}\left(\frac{1}{\mathrm{B_i}} + \frac{1}{3}\right),\ r_1 = 0{,}577 \qquad (21)$$

iar cu o expresie tip L e g e n d r e [16]:

$$\frac{1}{\mathrm{Nu'}} = \frac{1}{2\alpha_2}\left(\frac{1}{\mathrm{B_i}} + \frac{1}{4}\right),\ r_1 = 0{,}707 \qquad (22)$$

În cazul relației L e g e n d r e t_1, x, sînt egale cu valorile medii (pentru un profil parabolic), pe cînd ecuația Jacobi dă valori mai mari decît cele medii.

Scrise sub formă dimensională, ecuațiile (21) și (22) devin:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{\alpha_p} + \frac{R_p}{3\lambda_r} \tag{23}$$

respectiv:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{\alpha_p} + \frac{R_p}{4\lambda_r} \tag{24}$$

Relațiile (21) — (24) permit evaluarea rezistenței termice la peretele reactorului. Astfel, pentru Bi = 1 rezistența la perete reprezintă 75% din rezistența totală (după ecuația (21)), iar pentru Bi = 20, numai 13%. Este evident că pentru numere Bi mici utilizarea unui model unidimensional este satisfăcătoare, însă pe măsură ce Bi crește, dispersia radială devine importantă și este necesar a se adopta un model bidimensional. Numărul de puncte de colocație trebuie să crească pe măsură ce numărul Biot ia valori mai mari.

Interpretarea rezultatelor de calcul

Diferite cazuri de aplicare a metodei colocației ortogonale au fost studiate pe modelul matematic descris. Polinoamele de aproximare adoptate sînt de tip Jacobi. Reactorul fiind multitubular, cu țevile inversate într-o baie de săruri topite, modelul matematic — în coordonate cilindrice — a fost scris pentru o țeavă de reacție.

Soluționarea sistemelor de ecuații diferențiale de ordinul 1 la care se ajunge aplicînd colocația a fost făcută cu ajutorul metodei Runge-Kutta. Programele de calcul au fost rulate pe calculatorul Felix C 256. Datele utilizate în calcul sînt sintetizate în tabelele 1 și 2. Calculele au fost efectuate în mai multe variante, prezentate sistematic în tabelul 3, iar rezultatele sînt redate în figurile 1—3 și tabelul 4.

Tabelul 1

CONSTANTELE CINETICE DIN EXPRESIILE DE VITEZĂ

k_i, $\frac{\text{kmol}}{\text{kg cat. h}}$	D_i	W_i, cal/mol
k_1	19,837	27000
k_2	20,86	31400
k_3	18,97	28600

În figura 1 sînt reprezentate profile axiale de conversie și de temperatură pentru diferite cazuri: a) o singură reacție chimică, $n = 2$ și trei valori Biot: 2,5; 7,5 și 10; b) trei reacții chimice simultane, $n = 2$,

Tabelul 3

VARIANTELE DE CALCUL ALE MODELELOR ADOPTATE

Nr. crt.	Sistemul de reacție	Numărul punctelor de colocație interioare, n	Numărul Biot	Pasul ΔZ	Temperatura T_0, °K
1	$A \xrightarrow{k_1} B$	1	2,5	3 cm	630
2	$A^0 \xrightarrow{k_1^0} B$	1	2,5	1,5 cm	630
3	$A \xrightarrow{k_1} B$	2	2,5	3 cm	630
3	$A \xrightarrow{k_1} B$	2	2,5	6 cm	630
4	$A \xrightarrow{k_1} B$	2	2,5	6 cm	630
5	$A \xrightarrow{k_1} B$	2	7,5	3 cm	580
6	$A \xrightarrow{k_1} B$	2	10	3 cm	580
7	$A \begin{cases} \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \\ \xrightarrow[k_3]{} C \end{cases}$	2	2,5	3 cm	630

Bi = 2,5. După cum s-a arătat într-o altă lucrare, [14] există o bună concordanță între aceste rezultate și cele obținute printr-o altă tehnică numerică cu o precizie foarte bună — metoda cu diferențe finite implicită Crank-Nicolson —, mai ales la valori Biot mai mici. Creșterea numărului Biot $\left(\text{Bi} = \frac{\alpha_p R_p}{\lambda_r}\right)$ înseamnă, de fapt, dimensiuni mai mari ale razei țevii de reacție, deoarece, utilizînd relațiile existente în literatură [4], [12], [17] — [20] etc., se constată că raportul α_p/λ_r nu variază sensibil cu granulometria catalizatorului, raza țevii sau alte mărimi fizice. În condițiile utilizării unor țevi cu diametre mai mari, dispersia radială crește, așa cum se observă și în figura 2. În acest caz, rezistența termică este preponderentă în stratul catalitic, și reactorul se comportă în jurul axei cvasiadiabat. Într-o asemenea situație trebuie coborîtă temperatura de intrare în reactor, dar acest lucru are consecințe nefavorabile asupra conversiei, așa cum reiese și din figura 1, pentru cazurile Bi = 7,5 și 10. Se demonstrează astfel și prin calcul că pentru a se obține o productivitate sporită este necesar a se lucra cu țevi mai subțiri și temperaturi mai ridicate în

Tabelul 2

VALORILE NUMERICE ALE PARAMETRILOR UTILIZAȚI ÎN CALCULE

R_p	d_p	c_p	ΔH_1	ΔH_3	G	y_{Ao}	y_o	λ_r	α_p	Pe_{mr}	Pe_{hr}	ϱ_c
m	m	$\frac{\text{kcal}}{\text{kg.grd}}$	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^2\text{h}}$	—	—	$\frac{\text{kcal}}{\text{m.h.grd}}$	$\frac{\text{kcal}}{\text{m}^2\text{h.grd}}$	—	—	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
0,0125	0,003	0,248	−307	−1090	4684	0,00924	0,208	0,67	134	10	5,25	1300

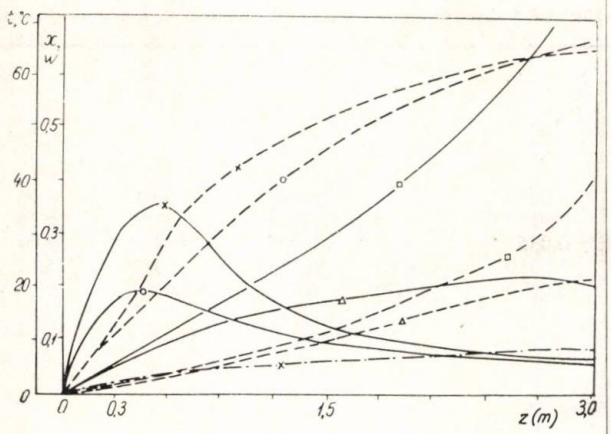


Fig. 1. Variaţia conversiei şi a temperaturii în lungul reactorului ($r = 0{,}4$; $\Delta Z = 3$ cm):
—— temperatură; O — o singură reacţie, Bi = 2,5; $T_0 = 630$°K;
– – – conversia, x; Δ — o singură reacţie, Bi = 7,5; $T_0 = 580$°K;
– · – · – conversia, w; □—o singură reacţie, Bi = 10; $T_0 = 580$°K;
x — trei reacţii simultane, Bi = 2,5; T° = 630°K

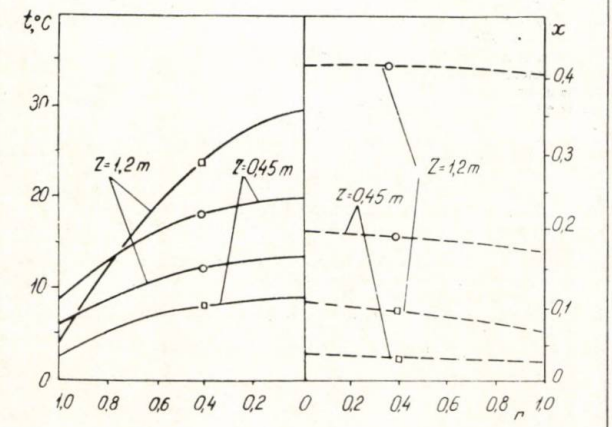


Fig. 2. Variaţia conversiei şi temperaturii pe raza ţevii de reacţie (o singură reacţie, $\Delta Z = 3$ cm):
—— temperatură; O — Bi = 2,5, $T_0 = 630$°K; – – – conversia, x;
□ — Bi = 10, $T_0 = 580$°K.

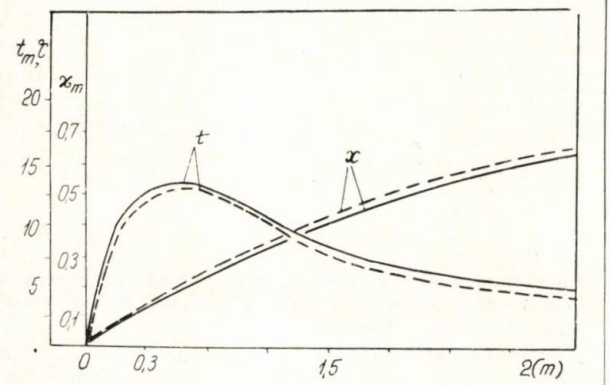


Fig. 3. Variaţia conversiei şi a temperaturii în lungul reactorului; comparaţie între valorile medii (x_m, respectiv t_m) obţinute în cazurile: $n = 1$ şi $n = 2$ puncte de colocaţie interioare (o singură reacţie, $\Delta Z = 3$ cm):
—— $n = 2$; – – – $n = 1$.

alimentare, asigurîndu-se astfel un transfer termic mai eficient. Stabilirea raportului dintre dimensiunile ţevii şi parametrii fizici de operare este o problemă de optim.

Tot în figura 1 sînt prezentate grafic soluţiile obţinute luînd în consideraţie şi reacţiile secundare. Se constată o diferenţă sensibilă faţă de cazul anterior al unei singure reacţii, deoarece reacţiile secundare, puternic exoterme, determină creşteri importante ale temperaturii în reactor, cu consecinţe favorabile asupra conversiei, dar mai puţin favorabile asupra selectivităţii. Şi din acest punct de vedere trebuie stabilit un optim al regimului termic în reactor.

Metoda colocaţiei ortogonale este practic insensibilă la variaţii de pas axial ΔZ, aşa cum reiese şi din tabela 4, dar numai la paşi mici de calcul. Pentru valori mai mari ΔZ (în acest caz $\Delta Z \geqslant 6$ cm), s-a constatat că soluţiile devin instabile după primii cîţiva paşi de calcul. Acest fapt se datoreşte cu siguranţă şi restricţiilor de stabilitate impuse de metoda Runge-Kutta.

Pentru cazul Bi = 2,5, s-a făcut şi o comparaţie între rezultatele obţinute cu ajutorul modelului bidimensional, $n = 2$ şi cele ale modelului unidimensional, $n = 1$, iar în figura 3 sînt redate profilele axiale de temperatură şi conversie (valorile medii). Se observă o bună concordanţă, cum era de aşteptat, din cauza valorii Bi mici. Acest lucru a fost demonstrat şi de Finlayson [1].

Concluzii

Metoda colocaţiei ortogonale este una dintre cele mai eficiente metode numerice de calcul, putînd fi aplicată în diverse probleme de inginerie chimică. Faţă de schemele clasice cu diferenţe finite, prezintă avantajul că, fiind cel puţin la fel de exactă, dacă nu chiar mai exactă din cauza aproximărilor de ordin superior, necesită un timp de calcul mult mai redus. Astfel, soluţionarea modelului bidimensional cu o singură reacţie prin metoda Crank-Nicolson a durat 104 s., iar prin colocaţie ortogonală, $n = 2$, numai 47 s (durata reprezintă timpul pentru compilare şi execuţie pe calculatorul Felix C 256). Aceasta rezultă şi din faptul că soluţiile obţinute prin colocaţie ortogonală sînt concentrate în cîteva puncte de colocaţie, pe cînd în metodele cu diferenţe finite, pentru aceeaşi precizie, sînt necesare mai multe puncte radiale (de exemplu, în cazul metodei Crank-Nicolson au fost necesare 6 puncte).

Utilizarea colocaţiei ortogonale trebuie făcută însă cu precauţii în privinţa pasului de calcul şi a metodei adoptate pentru soluţionarea sistemului unidimensional.

Notaţii

a_i — parametrii în funcţiile de aproximare;
A_{ij} — matricea derivatelor de ordinul întîi;
B_{ij} — matricea formată din laplaceanii $\nabla^2 y$;
Bi — numărul Biot, $\alpha_p R_p/\lambda_r$;
c_p — căldura specifică a amestecului de reacţie;
C_i — constanta de ortogonalitate;
d_p — diametrul particulei de catalizator;
D_r — difuzivitatea radială efectivă;
g — funcţia de aproximare;
G — viteza de masă a fluidelor în reactor, M/L^2T;
ΔH_i — căldura de reacţie;
k_i — constanta de viteză;
K — coeficientul global de transfer termic;
L — lungimea reactorului;
M — masa moleculară medie;
n — numărul punctelor de colocaţie interioare;
Nu' — criteriul Nusselt modificat, 2K $d_p/G \cdot c_p \cdot R_p$;

Tabelul 4

DEPENDENȚA REZULTATELOR OBȚINUTE PRIN COLOCAȚIE ORTOGONALĂ FAȚĂ DE PASUL AXIAL ΔZ ($r = 0{,}4$; Bi = 2,5; $T_0 = 630°K$)

Z, m	O singură reacție				Trei reacții simultane					
	$\Delta Z = 3$ cm		$\Delta Z = 1{,}5$ cm		$\Delta Z = 3$ cm			$\Delta Z = 1{,}5$ cm		
	x	t	x	t	x	w	t	x	w	t
0,06	0,0186	6,25	0,0190	6,38	0,0179	0,0019	8,37	0,0188	0,0020	8,76
0,30	0,1133	17,21	0,1147	17,37	0,1234	0,0145	28,46	0,1230	0,0146	29,16
0,60	0,2305	17,30	0,2313	17,18	0,2748	0,0359	35,17	0,2765	0,0364	35,69
0,90	0,3263	14,15	0,3262	14,00	0,3868	0,0550	26,63	0,3860	0,0552	25,95
1,20	0,4038	11,50	0,4031	11,42	0,4573	0,0690	17,70	0,4528	0,0687	17,43

Pe_{h_r} — numărul Péclet pentru transferul termic, $v\rho c_p d_p/\lambda_r$;
Pe_{m_r} — numărul Péclet pentru transferul de masă, $v \cdot d_p/D_r$
P_i — polinoame ortogonale;
r — raza adimensională, R/R_p;
r_A, r_B, r_C — vitezele de reacție;
R — coordonată radială;
R_p — raza țevii de reacție;
T — temperatura;
T_{ex} — temperatura fluidului extern țevii;
T_0 — temperatura de alimentare;
T_p — temperatura la peretele reactorului;
t — diferența $T - T_0$;
v — viteza fluidului;
x, y, w — conversii, definite de sistemele (I) și (II);
x_i — coordonatele radiale ale punctelor de colocație;
y_0, y_{A0} — fracțiile molare în alimentare ale oxigenului, respectiv *o*-xilenului;
z — coordonată axială adimensională, $z = Z/L$;
Z — coordonată axială;
ΔZ — pasul axial;
α_1 $= 1/Pe_{m_r} \cdot d_p/R_p$;
α_2 $= 1/Pe_{h_r} \cdot d_p/R_p$;
α_p — coeficientul parțial de transfer termic la perete, în stratul de catalizator;
β_1 $= \rho_c \, d_p M/G \cdot y_{A_0}$;
β_2 $= \rho_c \cdot d_p \, (-\Delta H_1)/G \cdot c_p$;
β_3 $= \rho_c \cdot d_p \, (-\Delta H_3)/G \cdot C_p$;
δ_{in} — constanta lui Kronecker;
λ_r — conductivitatea termică efectivă radială;
ρ — densitatea medie a fluidelor;
ρ_c — densitatea catalizatorului.

Bibliografie

1. Finlayson, B. A. Chem. Eng. Sci., **26**, 1971, p. 1081.
2. Villadsen, J. V. și Stewart, W. E. Chem. Eng. Sci., **22**, 1967, p. 1438.
3. Stewart, W. E. și Villadsen, I. V. Amer. Inst. Chem. Engineers J., **15**, 1969, p. 28.
4. Villadsen, J. V. Selected Approximation Methods for Chemical Engineering Problems, Instituttet for Kemiteknik Numerisk Institut, Danmarks Tekniske Hojkole, 1970.
5. Ferguson, N. B., și Finlayson, B. A. Chem. Eng. 1970, p. 327.
6. Mc. Gowin, C. R. și Perlmutter, D. D. Chem. Eng. Sci. **3**, 1971, p. 275.
7. Mc. Gowin, C. R. și Perlmutter, D. D. Amer. Inst. Chem. Engineers J. **17** 1971, p. 831.
8. Hansen, K. W., Chem. Eng. Sci., **26**, 1971, p. 1555.
9. Hellinckx, L., Grootjans, J. și van den Bosch, B. Chem. Eng. Sci. **27**, 1972, p. 644.
10. Van den Bosch, B., și Padmanbhau, L. Chem. Eng. Sci. **29**, 1974, p. 805.
11. Van den Bosch, B. și Padmanbhau, L. Chem. Eng. Sci. **29**, 1974, p. 1217.
12. Froment, G. F. Ind. Eng. Chem. **59** (2), 1967, p. 18.
13. Mihail, R. și Iordache, C., St. cerc. chim., **20** nr. (11), București, 1972, p. 1337.
14. Mihail, R. și Iordache, C. Performances of some numerical techniques used for simulation of fixed bed catalytic reactors, Chem. Eng. Sci., **30**, 1975, p. 1350.
15. Crider, J. E. și Foss, A. S. Amer. Inst. Chem. Enginers J., 11, 1965, p. 1012.
16. Beek J. și Singer S. Chem. Eng. Progr. Symp. **47**, 1951, p. 534.
17. Kunii, D. și Smith, J. M. Amer. Inst. Chem. Engineers J. **6**, 1960, p. 71.
18. Yagi, S. și Kunii, D. Amer. Inst. Chem. Engineers J. **6**, 1960, p. 97.
19. Hlavacek, V. și Hofmann, H. Chem. Eng. Sci. **25**, 173, 1970, p. 173, 187.
20. De Wasch, A. P. și Froment, G. F. Chem Eng. Sci., **27**, 1972, p. 567.

* * *

brevet

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA 5,7-DICLOR-8-HIDROXICHINALDINEI

BREVET R.S.R. NR. 58 660

Invenția se referă la un procedeu pentru prepararea 5,7-diclor-8-hidroxichinaldinei prin tratarea 8-hidroxichinaldinei cu clor gazos, urmată de tratarea amestecului de reacție cu soluție apoasă de bisulfit de sodiu și de prelucrarea finală, caracterizat prin aceea că, în scopul obținerii unui produs de puritate avansată, se efectuează clorurarea sub răcire la temperatura de —5 —+5°C, în mediu de acid clorhidric, iar prelucrarea finală se face cu o soluție apoasă de amoniac 8% la temperatura de 10—15°C.

Față de procedeele cunoscute, invenția prezintă avantajele obținerii unor randamente mari în produsul finit și a unei purități avansate a acestuia.

5,7-Diclor-8-hidroxichinaldina este utilizată ca medicament antimicotic în afecțiunile cutanee, stafilococice, eczeme etc.

Dosar nr. 69.699

Int. Cl.: C07 D 33/36
C07 D 33/44

Data înregistrării: 08.02.1972
Data publicării: 07.07.1975

Cl.: 12 p, 1/10

AUTORI:
Ing. Victor Banu
Farm. Mihai Ghica

TITULAR:
Întreprinderea de medicamente și coloranți „Sintofarm"-București

MIHAIL RENERT
ION OLTEANU
IOAN POPESCU
RADU I. IATAN

Asupra condițiilor tehnice de execuție a utilajelor tehnologice chimice tipizate

D.C. 621.595.001.24:66.023.001.24

The effect of some deviations from the geometrically correct form of the construction elements of the recievers under pressure on the state of unitary stresses in the area of these deviations has been examined. The corresponding concentration coefficients of the unitary stresses are estimated for deviation values ranging within the limits imposed by the prescriptions in force. It is suggested to include these aspects in the designing calculus.

Efectele tehnice și economice, multilaterale, ale acțiunii de tipizare constructivă sau a celei de tipizare tehnologică (de exemplu: tehnologia de grup) sînt cunoscute. În domeniul care face obiectul preocupărilor de față — cel al utilajelor tehnologice chimice care se încadrează în categoria extrem de vastă a recipientelor sub presiune — tipizarea trebuie să satisfacă și prescripțiile [1], recent intrate în vigoare.

În cadrul acestor prescripții, care se referă la execuție, sînt cuprinse, evident, și prevederi cantitative privind abaterile de la forma geometric corectă a elementelor de construcție și a recipientelor în ansamblul lor. În general, se consideră că efectul acestor abateri asupra stării de eforturi unitare în peretele metalic este inclus (și acoperit) în coeficientul de siguranță.

Atîta timp cît este vorba despre funcționarea în regim *pur static* a recipientelor sub presiune, împotriva acestui raționament nu se ridică obiecții — în condițiile unei execuții îngrijite în accepțiunea obișnuită a cuvîntului. În numeroase cazuri, însă, recipientele sub presiune funcționează în regim de „oboseală la număr redus de cicluri de sarcină", sau/și la temperaturi scăzute sau ridicate, cînd concentrări de eforturi unitare și, prin aceasta, vîrfuri locale ale deformațiilor relative au efecte negative, [2, p. 129]. Așa cum se știe, abaterile de formă duc la astfel de concentrări de eforturi unitare [3, 4]. Deci, apare necesitatea ca aceste efecte să fie analizate și să fie evaluat nivelul la care ajung eforturile unitare suplimentare tinzîndu-se spre cuprinderea lor în calculele de proiectare. Pe de altă parte, acolo unde va fi cazul, va trebui să fie impuse și realizate toleranțe de execuție mai strînse, eventual diferențiate în raport cu condițiile de lucru specifice elementului de construcție sau recipientului respectiv.

Rezultă că tipizarea constructivă și cea tehnologică impun aprofundarea aspectelor legate de toleranțele de execuție specifice domeniului de față.

Utilizarea oțelurilor de înaltă rezistență pentru construcția recipientelor sub presiune, valorificarea deplină, în limite tehnic și economic justificate, a rezistenței lor constituie cerințe actuale care întăresc necesitatea investigării problemelor conturate.

În cele ce urmează se vor prezenta, pe marginea prescripțiilor [1], cîteva rezultate ce se pot obține prin calcul. Aceste exemple nu epuizează problema. Și aici, rezultatele calculului se cer confruntate cu cele obținute experimental, cunoscute sau urmînd a fi stabilite pe calea unor investigații largi, sistematice. Cercetări în acest sens au fost inițiate în cadrul colaborării dintre Centrul de cercetări și proiectări pentru tehnologii de fabricație-București și Catedra de utilaj chimic a Institutului politehnic-București.

I. Efectul abaterilor de formă asupra rezistenței elementelor de construcție ale recipientelor sub presiune

1. *Abateri de la circularitatea virolei cilindrice*

În construcția utilajului tehnologic, virola cilindrică constituie elementul de bază care, așa cum este cunoscut, este frecvent afectat de abateri de la circularitatea secțiunii. Exprimînd profilograma acesteia sub forma [1, 5, 6]:

$$r^{\star} = r_o + \sum_{n=1}^{\infty} w_n \cos (n\varphi + \varepsilon_n), \qquad (1)$$

unde semnificația notațiilor r și r_o rezultă din figura 1, iar mărimile w_n și ε_n rezultă din calcul, cînd se cunosc valorile $r = r(\varphi)$, determinate prin măsurare.

a. Virola cilindrică supusă presiunii interioare

În acest caz, în afara eforturilor unitare inelare $\sigma_{2c}^{(p)} = (p\ D_m/2\ s)$ datorate presiunii interioare p, luate în calcul la proiectare **, considerînd cilindrul geometric perfect, cu diametrul D_m al suprafeței

* Raza curentă r se măsoară cu ajutorul unui compas de construcție specială [5, 6], a cărui articulație se află în punctul O_1 (fig. 1).

** Aici și în cele ce urmează se calculează cu grosimea s a peretelui, fără a se evidenția adaosurile (coroziune etc.) pe care le cuprinde.

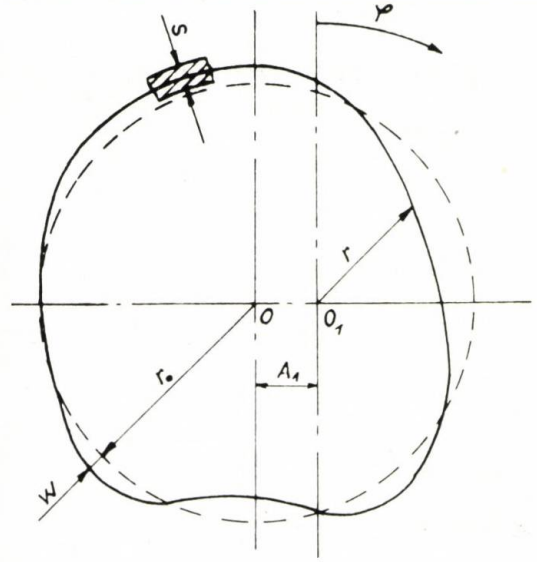


Fig. 1. Reprezentarea schematică a virolei cilindrice deformate şi a celei geometrice corecte:
O_1 — punctul în care se află articulaţia compasului de măsurare a razei curente $r = r(\varphi)$; O — centrul circumferinţei de rază r_0; A_1 — distanţa dintre punctele O şi O_1.

mediane, rezultă suplimentar eforturile unitare inelare de încovoiere [5, 6]:

$$\sigma_{2,c}^{(inc)} = 6 \cdot p \frac{r_o}{s^2} \sum_{n=2}^{\infty} K_n \, w_n \cos (n\varphi + \varepsilon_n), \qquad (2)$$

unde:

$$K_n = \frac{1}{1 + \frac{3}{2} \frac{1 - \mu^2}{n^2 - 1} \cdot \frac{p}{E} \left(\frac{D_m}{s} \right)^3} \qquad (3)$$

Pentru fixarea ideilor, se consideră cazul simplu, al secţiunii eliptice, cînd $n = 2$. Pentru factorul de intensificare a eforturilor unitare se obţine:

$$\Psi_2 = \frac{\sigma_{2,c}^{(inc)}}{\sigma_{2,c}^{(p)}} \approx 6K_2 \frac{w_2}{s} \, . \qquad (4)$$

În locul mărimii w_2 se introduce ovalitatea secţiunii:

$$u = 2 \frac{D_{max} - D_{min}}{D_{max} + D_{min}} \approx 4 \frac{w_2}{D_m} \, , \qquad (5)^*$$

astfel încît coeficientul de concentrare a eforturilor unitare inelare este:

$$\alpha_{k,2} = 1 + \Psi_2 = 1 + \frac{1{,}5 \cdot u \cdot (D_m/s)}{1 + \frac{1 - \mu^2}{2} \cdot \frac{p}{E} \cdot \left(\frac{D_m}{s} \right)^3} \qquad (6)$$

Relaţia (6) are sens numai dacă:

$$\frac{D_m}{s} \leqslant \frac{2zf_a}{p} \, , \qquad (7)$$

* $D_m = \frac{1}{2}(D_{max} + D_{min})$; $D_{max} = D_m + 2w_2$; $D_{min} = D_m - 2w_2$.

Tabelul 1

p, daN/cm²	25 *		50 **	
D_m/s	120	160	60	80
β_{k2}	1,263	1,155	1,270	1,183

*u = 0,015; **u = 0,01 [1, p. 159]

Tabelul 2

D_{ext}/s		50	100	200
u, % pentru	$L/D_{ext} = 2$	0,6	0,5	0,4
	$L/D_{ext} = 10$	1,0	0,85	0,5

Tabelul 3

u, %	Masa de material de construcţie [%]
1,5	100
1,0	70
0,5	50
0,25	35

Din exemplele prezentate în tabelul 1 se constată următoarele:

a) valorile coeficientului de concentrare a eforturilor unitare, calculate după relaţia (6), sînt relativ importante; în cazurile examinate, abaterile fiind cele admise de prescripţiile [1], valorile maxime sînt cuprinse între 25 şi 30% peste cele nominale;

b) cu cît structura este mai elastică — cu cît valorile D_m/s sînt mai mari — cu atît coeficientul de concentrare este mai mic.

b. Virola cilindrică supusă presiunii exterioare

Pentru cilindrul supus presiunii exterioare, abaterile maxime admisibile de la forma circulară sînt prevăzute de prescripţiile indicate în [1] în funcţie de valorile D_{ext}/s şi L/D_{ext}. Valorile sînt relativ mici, aşa cum rezultă din exemplele date în tabelul 2. Îmbunătăţirea calităţii execuţiei, în sensul micşorării abaterii de formă, are efecte deosebit de favorabile asupra consumului de material de construcţie, aşa cum rezultă din tabelul 3, care conţine date pentru cazul (p_{regim}/p_{cr}) = 0,5 = const. Apare posibil ca, în raport cu abaterea de la circularitate realizabilă în cazul dat, adică cu *calitatea execuţiei,* coeficientul de siguranţă la pierderea stabilităţii să fie gradat [7].

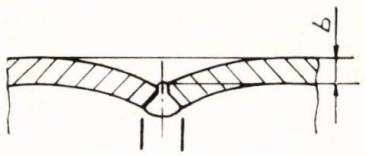


Fig. 2. Deformația locală în zona îmbinării cap la cap, circulară, a două virole cilindrice.

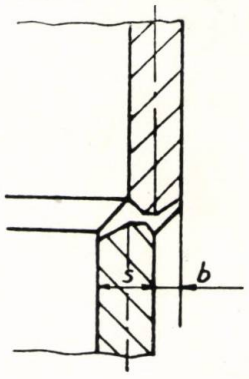


Fig. 3. Denivelarea marginilor a două virole cilindrice sudate cap la cap.

2. *Abateri de la rectiliniaritate ale generatoarei corpului cilindric*

Aceste abateri pot apărea la asamblarea virolelor și sînt limitate, conform [1], la:

$$b = 0{,}1\ s + 0{,}3,\ \text{cm} \tag{8}$$

Ca o consecință a unor astfel de abateri, în zona îmbinării (fig. 2), apar momente încovoietoare meridionale, care duc la coeficienți de concentrare a eforturilor unitare, raportați la efortul unitar inelar de membrană $\sigma_{2,c}^{(p)} = p \cdot D_m/2 \cdot s$, cu valoarea [3]:

$$\alpha_{k,1,c} = \frac{1}{2} + 3\left\{0{,}1 + \frac{0{,}3}{s}\right\}; \tag{9,a}$$

$$\alpha_{k,2,c} = 1 + 3\mu\left(0{,}1 + \frac{0{,}3}{s}\right), \tag{9,b}$$

respectiv la un coeficient de concentrare echivalent, calculat după teoria energetică a ruperii, de:

$$\alpha_{k,ech,c} = \frac{1}{\sqrt{3}}\sqrt{\alpha_{k1c}^2 + 4\alpha_{k2c}^2 - 2\alpha_{k1c}\ \alpha_{k2c}}. \tag{10}$$

Astfel, pentru valori ale grosimii peretelui $s = 1...2$ cm, valorile coeficientului de concentrare echivalent $\alpha_{k,ech,c} = 1{,}38...1{,}23$. Trebuie precizat că aceste valori, calculate fără a se lua în considerație deformațiile locale, sub sarcină, ale îmbinării, sînt mai mari decît cele reale, tocmai datorită deformațiilor elastice, eventual și plastice, ale acesteia. Elasticitatea construcției se manifestă cu atît mai pregnant, cu cît valoarea raportului D_m/s este mai mare, așa cum s-a menționat.

Denivelările de margini (fig. 3) au efect analog. Relațiile (9) și (10), aplicate acestui caz, duc la valori comparabile cu cele determinate experimental, cuprinse în lucrarea [8]. Observația privind efectul deformațiilor elastice ale îmbinării sub sarcină, făcută anterior, își păstrează valabilitatea.

3. *Abateri de formă ale fundurilor bombate*

Alături de virola cilindrică, fundul bombat constituie element de bază în construcția recipientelor sub presiune. În țara noastră sînt utilizate fundurile cu profil eliptic, de săgeată $h_m = D_m/4$, adică avînd raportul semiaxelor egal cu 2. În partea sa centrală, profilul eliptic, avînd caracteristicile geometrice indicate, poate fi aproximat prin profilul sferic, de rază $r_e = 2 \cdot R_m$, $D_m = 2 \cdot R_m$ fiind diametrul suprafeței mediane a corpului cilindric care se racordează la profilul eliptic.

În unele cazuri se întîlnesc și funduri semisferice — potrivit cerințelor procesului tehnologic căruia îi servește utilajul — de asemenea, funduri conice, respectiv tronconice. În cele ce urmează se va examina, din punctul de vedere al preciziei de execuție, învelișul sferic.

a. Învelișul sferic supus presiunii interioare

Acesta poate prezenta neregularități sub forma unor protuberanțe care se schematizează potrivit figurii 4 (calote sferice). Dată fiind valoarea raportului $(r_c/2 \cdot R_m) \ll 1$, se poate considera calota sferică îmbinată cu o placă plană. Îmbinarea se consideră rigidă [9].

Se poate constata ușor, admițînd că $(h/a) \ll 1$, deci $(\varphi/2) \approx (h/a)$, că:

$$r_c = \frac{a^2}{2h}, \tag{11}$$

urmînd a fi satisfăcută condiția:

$$r_c < 2R_m. \tag{12}$$

Pentru cazul considerat, pe contur [2 p. 61]; [10, p. 768—769]:

$$\sigma_{2,s}^{(inc)} = \pm\left[-\frac{3\ (1-\mu)}{\sqrt{3\ (1-\mu^2)}}\right] \cdot \frac{pr_c}{2s};$$
$$\sigma_{1,s}^{(inc)} = \mu\ \sigma_{2,s}^{(inc)}. \tag{13}$$

Aceleași eforturi unitare din încovoiere acționează în placă, respectiv în învelișul sferic cu raza $2 \cdot R_m$. În acesta acționează, separat, eforturile unitare membrană:

$$\sigma_{1,s}^{(ref)} = \sigma_{2,s}^{ref} = \frac{pR_m}{s}, \tag{14}$$

care se consideră eforturi unitare de referință. Pe conturul de încastrare a protuberanței, învelișul sferic cu raza $2 \cdot R_m$ este solicitat, așadar, de eforturile unitare:

$$\sigma_{1,s} = \sigma_{1,s}^{(ref)} + \sigma_{1\,c}^{(inc)};$$
$$\sigma_{2,s} = \sigma_{2,s}^{(ref)} + \sigma_{2,s}^{(inc)}, \tag{15}$$

adică, ținînd seamă de relațiile (13), (14) și (15):

$$\sigma_{2,s} = \left[1 \mp \frac{3\ (1-\mu)}{\sqrt{3\ (1-\mu^2)}} \cdot \frac{r_c}{2R_m}\right] \cdot \frac{pR_m}{s};$$
$$\sigma_{1,s} = \left[1 \mp \frac{3\mu\ (1-\mu)}{\sqrt{3\ (1-\mu^2)}} \cdot \frac{r_c}{2R_m}\right] \cdot \frac{pR_m}{s} \tag{16}$$

În consecință:

$$\alpha_{k,1,s} = \frac{\sigma_{1,s}}{\sigma_{1,s}^{(\mathrm{ref})}} = 1 + \frac{3\mu\ (1-\mu)}{\sqrt{3\ (1-\mu^2)}} \cdot \frac{r_c}{2R_m}$$

$$\alpha_{k,2,s} = \frac{\sigma_{2,s}}{\sigma_{2,s}^{(\mathrm{ref})}} = 1 + \frac{3\ (1-\mu)}{\sqrt{3\ (1-\mu^2)}} \cdot \frac{r_c}{2R_m} \qquad (17)$$

valorile α_k cele mai mari fiind cele de la suprafața interioară (întindere), așa cum ele rezultă din relațiile (17), în care nu s-au mai introdus semnele „minus" din relațiile (16).

Coeficientul de concentrare echivalent, raportat la efortul unitar echivalent $\sigma_{1,s}^{(\mathrm{ref})} = \sigma_{2,s}^{(\mathrm{ref})} = \sigma_{\mathrm{ech},s}^{(\mathrm{ref})}$ are valoarea:

$$\alpha_{k,ech,s} = \sqrt{\alpha_{k,1,s}^2 + \alpha_{k,2,s}^2 - \alpha_{k,1,s} \cdot \alpha_{k,2,s}}. \qquad (18)$$

Dacă se admite, pentru exemplificare, că $a = \frac{2}{\sqrt{3}}\sqrt{R_m \cdot h}$, respectiv $a = \frac{1}{\sqrt{3}}\sqrt{R_m \cdot h}$ urmează, ținînd seamă de relația (11), $r_c = \frac{2}{3} R_m$, respectiv $r_c = \frac{1}{3} \cdot R_m$, condiția (12) fiind satisfăcută. Se obține, din relațiile (17) și (18), $\alpha_{k,\mathrm{ech},s} = 1{,}31$, respectiv $\alpha_{k,\mathrm{ech},s} = 1{,}17$.

Pentru fixarea ideilor, se admite că $2 \cdot R_m = 300$ cm, s = 3 cm și h = 0,1 s + 0,3 = 0,6 cm. Atunci $a \approx 11$ cm, respectiv $a \approx 5{,}5$ cm. După cum se vede, și condiția (h/a) $\ll 1$, formulată anterior, este satisfăcută.

Calculul prezentat nu ține seamă de efectul unor raze de racordare între protuberanță și învelișul de bază și nici de deformațiile sub sarcină, din zona îmbinării. Valorile $\alpha_{k,\mathrm{ech},s}$ astfel calculate sînt deci valori-plafon. Independent de aceasta, ele orientează asupra ordinului de mărime a efectului unor imperfecțiuni de formă.

b. Învelișul sferic supus presiunii exterioare

Pentru această situație nu se simte nevoia includerii necircularității în relațiile de calcul, în special datorită modului diferit de execuție [10]. Pentru forma sferică geometric corectă, după Zoelly*:

$$p_{cr,1} = \frac{2E}{\sqrt{3\ (1-\mu^2)}} \cdot \left(\frac{s}{R_m}\right)^2. \qquad (19)$$

Pentru forma sferică cu abateri de la forma corectă [12];

$$p_{cr,2} = 0{,}365\ E \left(\frac{s}{R_m}\right)^2. \qquad (20)$$

Experiența a arătat că, în domeniul sferelor cu perete subțire, relația (20) nu mai corespunde. În general, în formulă trebuie introdus, în locul coeficientului constant, un coeficient $K = K\ (s/R_m)$, determinat experimental în cadrul unor lucrări recente. Se propune și expresia [11]:

$$K = \frac{2}{7{,}5 + 0{,}006\ (R_m/s)}. \qquad (21)$$

* Dizertația, Zürich, 1915

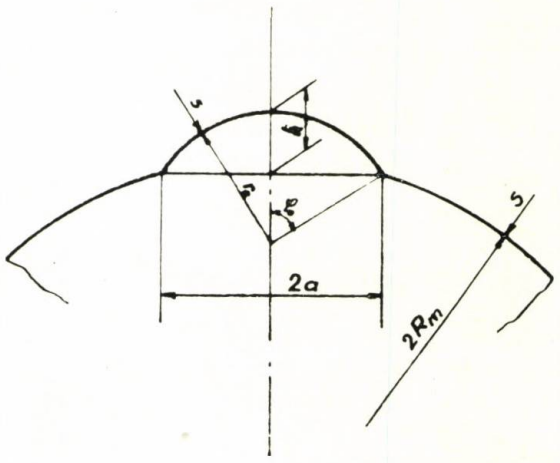


Fig. 4. Inveliș sferic cu protuberanță sferică.

În literatură sînt indicate, pentru coeficientul numeric din relația (20), chiar valori mai mari, de exemplu 0,457 [2, p. 84].

O tratare cantitativă a efectului abaterilor de formă ale învelișului sferic [13], pornește de la calota sferică de săgeată mică, cu abateri de formă w ale suprafeței mediane măsurate după rază și exprimate nedimensional sub forma:

$$\xi = \frac{w}{s \cdot \cos q_o\ (x/R_m)}, \qquad (22)$$

unde coordonata carteziană x este legată de suprafața bazei secțiunii învelișului de săgeată mică. Notînd cu s grosimea învelișului,

$$q_o = \sqrt[4]{12\ (1-\mu^2)} \cdot \left(\frac{R_m}{s}\right)^2. \qquad (23)$$

Considerînd ca valoare de referință presiunea critică $p_{cr,1}$ calculată cu relația (19) și cu p_{cr}^* — presiunea critică a învelișului afectat de abaterile ξ, graficul din figura 5 redă valorile raportului $p_{cr}^*/p_{cr,1}$ în funcție de ξ.

Cele arătate cu privire la comportarea fundului bombat, respectiv a învelișului sferic supus presiunii exterioare, scot în evidență, încă o dată, importanța mare a execuției. Valorile presiunii critice calculate după relațiile (19) și 20) se află în raportul 3,2 : 1, și această problemă este susceptibilă de a fi aprofundată.

* Relația de dependență are forma ([13], relația (36)]:

$$F(p^*_{cr},\ \xi) = \left(1 - \frac{p^*_{cr}}{p_{cr,1}}\right)^2 \left[\left(\frac{1}{4} + \gamma^2\right)^2 + 1 - 2\ \frac{p^*_{cr}}{p_{cr,1}} \left(\frac{1}{4} + \gamma^2\right)\right] - [3\ (1-\mu^2)]^{1/2}\ \gamma^2\ \xi \left(1 - \frac{p^*_{cr}}{p_{cr,1}}\right) \left[\frac{p^*_{cr}}{p_{cr,1}} + 2\left(\frac{1}{4} + \gamma^2\right)^{-1}\right] + 3\ (1-\mu^2)\gamma^4\ \xi^2 \left[\left(\frac{1}{4} + \gamma^2\right)^{-2} + \left(\frac{9}{4} + \gamma^2\right)^{-2}\right] = 0,$$

parametrul oarecare γ luînd valori care să permită obținerea unor valori minime pentru p^*_{cr}, ce rezultă din condiția $\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}p^*_{cr}} = 0$.

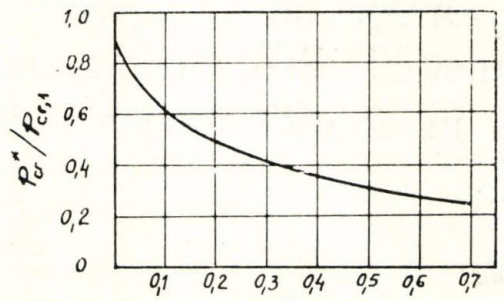


Fig. 5. Variația valorilor raportului $p^*_{cr}/p_{cr,1}$ în funcție de valorile abaterii de formă ξ.

Concluzii

În aceasta lucrare au fost scoase în evidență efectele de concentrare a eforturilor unitare, datorate unor imperfecțiuni de formă și atingînd niveluri de 15—20% — uneori și mai mult — din valorile efortului unitar de calcul, obișnuite. Încă admisibile în condițiile solicitării pur statice a recipientului sub presiune, aceste concentrări pot deveni periculoase la alte regimuri de solicitare. Iată de ce acțiunea de tipizare constructivă și tehnologică, asociată în mod tradițional cu cea de elaborare de normative de calcul de rezistență, trebuie să fie lărgită actualmente, incluzînd preocupări hotărîte pentru micșorarea abaterilor de formă din execuție, concomitent cu prinderea efectului lor în calcul. Totodată rezultă, necesitatea ca, încă de la proiectare, regimul de funcționare a utilajului tehnologic, să fie definit cu toată claritatea.

Notații

r — raza curentă a suprafeței mediane a virolei cilindrice cu abateri de la circularitatea secțiunii (fig. 1);

r_o — raza suprafeței mediane a virolei cilindrice cu geometrie corectă (fig. 1);

w — abatere de formă a suprafeței mediane, măsurată după rază;

φ — unghiul curent de măsurare a razei, r.

n — numărul ondulațiilor suprafeței mediane a virolei cilindrice deformate;

s — grosimea virolei cilindrice, respectiv a învelișului sferic;

p — presiunea interioară;

D_m — diametrul suprafeței mediane a virolei cilindrice cu geometrie perfectă;

$\sigma^{(p)}_{2,e}$ — eforturile unitare inelare datorite presiunii p;

$\sigma^{(\text{înc})}_{2,e}$ — eforturi unitare inelare de încovoiere datorită abaterilor de la circularitatea secțiunii virolei cilindrice;

μ — coeficientul lui Poisson;

E — modulul de elasticitate longitudinală a materialului de construcție a virolei;

Ψ^*_2 — factorul de intensificare a eforturilor unitare inelare exprimat ca raport între valorile eforturilor unitare $\sigma^{(\text{înc})}_{2,e}$ și $\sigma^{(p)}_{2,e}$, conform relației (4);

K_n — factorul adimensional;

u — ovalitatea secțiunii transversale a suprafeței mediane a virolei cilindrice;

D_{max} — diametrul maxim al secțiunii transversale a suprafeței mediane a virolei cilindrice deformate;

D_{min} — diametrul minim al secțiunii transversale a suprafeței mediane a virolei cilindrice deformate;

$\alpha_{k,2}$ — coeficientul de concentrare a eforturilor unitare inelare, calculat cu relația (6);

z — coeficientul de rezistență a cordonului longitudinal de sudură;

f_a — efortul unitar admisibil al materialului de construcție a virolei cilindrice;

D_{ext} — diametrul exterior al virolei cilindrice;

L — lungimea virolei cilindrice;

b — deformație locală (fig. 2 și 3);

$\alpha_{k,1,c}$ — coeficientul de concentrare a eforturilor unitare meridionale, calculat cu relația (9,a);

$\alpha_{k,2,c}$ — coeficientul de concentrare a eforturilor unitare inelare, calculat cu relația (9,b);

$\alpha_{k,ech,c}$ — coeficient de concentrare echivalent al eforturilor unitare în peretele cilindric, calculat cu relația (10);

$h_m = D_m/4$, săgeata (înălțimea) suprafeței mediane a fundurilor eliptice;

r_e — raza de curbură a părții centrale a profilului eliptic, aproximat cu profilul sferic;

r_c — raza de curbură a protuberanței (calotei) sferice (fig. 4);

h — săgeata (înălțimea) suprafeței mediane a protuberanței sferice (fig. 4);

φ_o — deschiderea protuberanței sferice (fig. 4);

a — raza circumferinței de îmbinare (încastrare) a protuberanței cu învelișul sferic;

$\sigma^{(\text{înc})}_{1,s}$, $\sigma^{(\text{înc})}_{2,s}$ — eforturi unitare de încovoiere, meridionale și inelare, calculate cu relațiile (13);

$\sigma^{(\text{ref})}_{1,s}$, $\sigma^{(\text{ref})}_{2,s}$ — eforturi unitare de membrană care acționează în învelișul sferic, calculate cu relația (14);

σ_1, σ_2, — eforturi unitare totale, meridionale și inelare, calculate cu relațiile (15), respectiv (16);

$\alpha_{k,1,s}$, $\alpha_{k,2,s}$ — coeficienți de concentrare a eforturilor unitare meridionale și inelare în învelișul sferic, calculate cu relațiile (17);

$\alpha_{k,ech,s}$ — coeficientul de concentrare echivalent al eforturilor unitare din învelișul sferic, calculat cu relația (18);

$p_{cr,1}$ — presiunea exterioară critică care solicită învelișul sferic cu geometrie corectă, calculată cu relația (19);

$p_{cr,2}$ — presiunea exterioară critică care solicită învelișul sferic cu abateri de la forma corectă, calculată cu relația (20),

K — coeficient calculat cu relația (21);

q_o — coeficient de amortizare;

ξ — abatere de formă a suprafeței mediane a învelișului sferic, experimată adimensional.

Bibliografie

1. * * * M.A.T.M.C.G.F.F. — I.S.C.I.R. Prescripții tehnice pentru proiectarea, execuția, instalarea, exploatarea, repararea și verificarea recipientelor metalice stabile sub presiune (C4—73), București, Ed. tehnică 1974, p. 160.
2. Renert, M. Calculul și construcția utilajului chimic, **1**, ed. a III-a, Ed. didactică și pedagogică, București, 1971.
3. Renert, M. Concentrări de eforturi unitare în elementele de construcție ale recipientelor sub presiune. Buletinul I.S.C.I.R., nr. 10, 1970.
4. Kilpi, J., V.D.I. — Z., 101, I — nr. 11, 1959, p. 421—429; II — nr. 14, p. 568—573.
5. Pich, R. Mitt. V.G.B., nr. 93, 1964, p. 408—416.
6. Pich, R. Konstruktion, **17**, nr. 7, 1965, p. 264—268.
7. Krökel, K. Maschinenbautechnik, **17**, nr. 8, 1965, p. 401—406.
8. Steinhardt, O., Mang, F. V.D.I. — Z., 114, nr. 13, 1972, p. 985—991.
9. Renert, M. Învelișul sferic cu neregularități de execuție, Manuscris nepublicat, 1975.
10. Birger, I., Panovko, Ia. (red), Procinosti, ustoicivosti, kolebaniia, **1**, Moskva, Izd. Mașinostroenie, 1968.
11. Ciprian, J. Chemie — Ingenieur-Technik, **45**, nr. 11, 1973, p. 805—810.
12. Karman, Th., Tsien, H., J. Aeron. Sci., 7, nr. 2, 1939, p. 43—50 (citat după [11]).
13. Hutchinson, W. J., Prikladnaia mehanika, nr. 1, 1967, p. 57—64.

ECATERINA VASILESCU
OANA IOACHIMESCU

Influența ionilor de halogenuri asupra cineticii dizolvării anodice a fierului în soluții apoase

D.C. 621.357.9:669.12

The principal types of electrochemical mechanisms for the anodic dissolution of iron in aqueous solutions containing halide ions, reaction mechanisms involving mono- and bielectronic transfer are discussed.

În soluții acide, în absența oxigenului și a altor agenți oxidanți sau substanțe superficial active, dizolvarea anodică a fierului are loc printr-unul din următoarele două tipuri de mecanisme [1]:

$$Fe + H_2O \rightleftarrows Fe \cdot H_2O_{ads} \quad (1)$$

$$Fe \cdot H_2O_{ads} \rightleftarrows FeOH^-_{ads} + H^+ \quad (2)$$

$$FeOH^-_{ads} \rightleftarrows (FeOH)_{ads} + e \quad (3)$$

— mecanismul necatalizat (de tip Bockris și Kelly):

$$(FeOH)_{ads} \rightarrow FeOH^+ + e \quad (4)$$

— mecanismul catalizat (de tip Heusler):

$$(FeOH)_{ads} + Fe \rightleftarrows [Fe(FeOH)]_{ads} \quad (5)$$

$$[Fe(FeOH)]_{ads} + OH^- \rightarrow FeOH^+ + (FeOH)_{ads} + 2e \quad (6)$$

$$FeOH^+ + H^+ \rightleftarrows Fe^{2+} + H_2O \quad (7)$$

Modul de desfășurare a reacției depinde de structura suprafeței metalului care se dizolvă.

Întrucît datele cinetice obținute pentru procesul dizolvării anodice a fierului au fost diferite s-a pus problema participării la acest proces a anionilor existenți în soluție. Experimental, s-a constatat o modificare considerabilă a pantei Tafel anodice în soluții acide și în prezența ionilor de halogenuri, de unde rezultă și o modificare corespunzătoare a mecanismului de reacție.

Mecanismul Lorenz, Yamaoka *și* Fischer *(LYF).*

Lorenz, Yamaoka și Fischer [2] au studiat efectul prezenței ionilor de clorură asupra mecanismului dizolvării anodice a fierului în soluții puternic acide. Ionii de Cl^- superficial activi concurează la adsorbția ionilor oxidril, care catalizează dizolvarea anodică a fierului. În soluții puternic acide și la concentrații ridicate de ioni de clorură, echilibrul fiinamic care exprimă această adsorbție competitivă se deplasează în favoarea ionilor de Cl^-, și anume:

$$Cl^-_{ads} + OH^- \underset{\text{puternic acid}}{\overset{\text{slab acid}}{\rightleftarrows}} Cl^- + OH^-_{ads} \quad (8)$$

iar procesul de dizolvare anodică rămîne să fie susținut doar de numărul mic de ioni de OH^- care, conform echilibrului (8), vin în contact cu suprafața electrodului și se adsorb. În acest caz dizolvarea are loc fără etapa de formare a catalizatorului (6), conform ecuației:

$$Fe + OH^- \rightarrow FeOH^+ + 2e \quad (9)$$

Pentru dizolvarea anodică a fierului în soluții cu concentrații ridicate de ioni de Cl^- și pH mai mic decît 1,5, autorii au determinat experimental următorii parametri cinetici: $b = 60$ mV; $p_{H^+} = -1$; $p_{Cl^-} = -1$.

Din examinarea acestor date se observă că participarea la reacție a ionilor de clorură are ca rezultat modificarea pantei Tafel de la 30 la 60 mV; de asemenea, s-au putut calcula ordinele de reacție în raport cu ionii de H^+ și Cl^- care sînt, deci, specii direct implicate în procesul dizolvării anodice.

Aceste date cinetice sînt în concordanță cu următorul mecanism de reacție:

$$Fe + H_2O \rightleftarrows Fe \cdot H_2O_{ads} \quad (1)$$

$$Fe \cdot H_2O_{ads} + Cl^- \rightleftarrows FeCl^-_{ads} + H_2O \quad (10)$$

$$FeCl^-_{ads} + OH^- \rightarrow FeOH^+ + Cl^- + 2e \quad (11)$$

$$FeOH^+ + H^+ \rightleftarrows Fe^{2+} + H_2O \quad (7)$$

Acest tip de mecanism, care include treapta (11) de transfer de sarcină bielectronic determinantă de viteză, explică intervenția ionilor de clorură astfel: ionii de Cl^- chemosorbiți înlocuiesc moleculele de apă adsorbite pe suprafața electrodului și apoi interacționează cu ionii de OH^- adsorbiți, aflați în vecinătate. Rezultă că intervenția ionilor de clorură are ca efect inhibarea procesului de dizolvare anodică a fierului.

Rezultate similare au obținut și Heusler și Cartledge [3] privind influența ionilor de iodură asupra dizolvării anodice a fierului în soluții de acid sulfuric. Acțiunea de frînare a acestui proces prin intervenția ionilor de J^- este explicată astfel: ionii de iodură acoperă o parte θ a suprafeței fierului, iar dizolvarea catalizată de ionii oxidril are loc doar pe porțiunile $(1-\theta)$ ale suprafeței. Mai există și altă posibilitate, și anume interacțiunea atomilor de

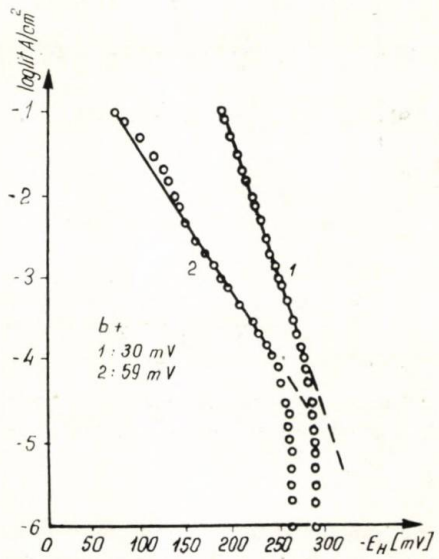


Fig. 1. Curbele anodice densitate de curent-potențial pentru:
1 — sistemul Fe/0,5N H_2SO_4 + 0,5N K_2SO_4.
2 — sistemul Fe/0,5N H_2SO_4 + 0,5N KCl (după Lorenz)

fier simultan cu ionii de OH^- și J^-, ceea ce ar putea duce la accelerarea dizolvării anodice a fierului.

Mecanismul L o r e n z

L o r e n z [4] a preluat și a dezvoltat aceste idei pentru cazul dizolvării anodice a fierului în soluții de acid clorhidric cu adaosuri de clorură și bromură de potasiu, în concentrații diferite. El a arătat că, pentru a se putea evidenția influența prezenței ionilor de halogenuri asupra cineticii dizolvării anodice a fierului, trebuie să se lucreze în domenii foarte acide (pH < 1,5), pH-ul să fie menținut constant, iar concentrația ionilor de halogenuri să varieze (fig. 1). Determinările experimentale duc la concluzia că trebuie să existe o concentrație-limită de ioni X^- la care apare evidentă modificarea pantei Tafel și a ordinului de reacție față de ionii de oxidril, adică modificarea mecanismului de reacție. Această concentrație s-a găsit a fi de 10^{-1} N KCl, respectiv 10^{-1} N KBr. În cazul prezenței ionilor de bromură, modificarea pantei Tafel anodice este de la 30 la 37 mV, și nu de la 30 la 60 mV, ca în cazul prezenței ionilor de clorură.

Prin analogie cu mecanismul lui H e u s l e r, L o r e n z a formulat un mecanism al dizolvării fierului în prezența ionilor X^- adsorbiți pe suprafața metalului. Se presupune existența unui intermediar de forma $Fe(FeX^-)_{ads}$, cu acțiune catalitică similară intermediarului $[Fe(FeOH)]_{ads}$ implicat în mecanismul lui H e u s l e r. Schema de reacție este următoarea:

$$Fe + H_2O \rightleftharpoons Fe \cdot H_2O_{ads} \quad (1)$$

$$Fe \cdot H_2O_{ads} + X^- \rightleftharpoons FeX^-_{ads} + H_2O \quad (10)$$

$$FeX^-_{ads} + Fe \rightleftharpoons Fe(FeX^-)_{ads} \quad (12)$$

$$Fe(FeX^-)_{ads} + OH^- \rightarrow FeOH^+ + Fe + X^- + 2e \quad (13)$$

$$FeOH^+ + H^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + H_2O \quad (7)$$

și, conform acestei scheme, se obțin prin calcul următorii parametri cinetici: b = 60 mV; $p_{H^+} = -1$; p_{X^-} = pozitiv, cuprins între 0 și 1.

Deci, se ajunge la o discordanță cu valoarea determinată experimental pentru ordinul de reacție în raport cu ionii de halogenură, $p_{X^-} = -1$. Pentru a se ajunge la o concordanță trebuie admisă o schemă conform căreia, așa cum arată ecuația (11), ionul de oxidril să nu reacționeze direct din soluție cu intermediarul $Fe(FeX^-)_{ads}$, ci să se adsoarbă mai întîi în pozițiile vacante ale suprafeței, conform mecanismului LYF.

Mecanismul A r v i a *și* P o d e s t á

A r v i a și P o d e s t á [5] au studiat dizolvarea anodică a fierului în soluții de fluoruri, cloruri, bromuri și ioduri de sodiu și potasiu de tării ionice ridicate și pH-uri diferite. Pentru o valoare dată a pH-ului, s-au obținut rapoartele valorilor curenților de coroziune pentru diferite soluții de halogenuri de forma:

$$\frac{(\log i_{cor})_{Cl^-}}{(\log i_{cor})_{F^-}} = 0{,}75; \quad \frac{(\log i_{cor})_{Br^-}}{(\log i_{cor})_{F^-}} = 0{,}53; \quad \frac{(\log i_{cor})_{J^-}}{(\log i_{cor})_{F^-}} = 0{,}38$$

deci densitatea curentului de coroziune scade de la Cl^- la J^- proporțional cu creșterea polarizabilității anionilor. Aceste rezultate arată faptul că efectul anionilor de halogenură asupra cineticii dizolvării anodice a fierului este legat de polarizabilitatea acestor anioni, care, la rîndul ei, este legată de gradul lor de adsorbție. Adsorbția specifică este maximă pentru ioduri și minimă pentru fluoruri, fapt care face ca la densități mici de curent să apară un efect marcant de inhibare a dizolvării anodice de către ionii de iodură.

Autorii au propus o schemă de reacție implicînd două trepte succesive de transfer de sarcină monoelectronic, spre deosebire de mecanismul LYF, bazat pe treapta de transfer bielectronic. După A r v i a și P o d e s t á, dizolvarea fierului urmează, deci, un mecanism similar celui dat de B o c k r i s și K e l l y în absența ionilor de halogenuri, și anume:

$$Fe + X^-_{ads} \rightleftharpoons FeX^-_{ads} \quad (14)$$

$$FeX^-_{ads} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^-_{ads} + H^+ + X^- \quad (15)$$

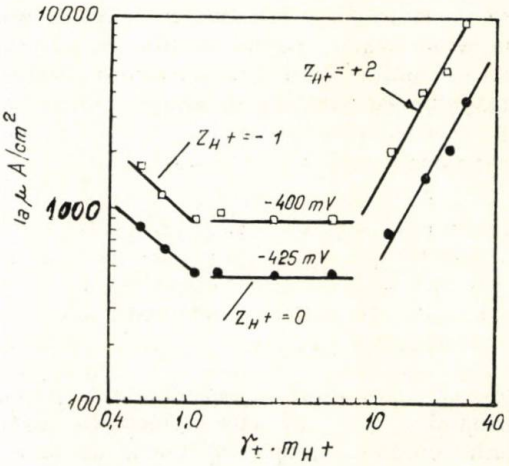


Fig. 2. Evaluarea ordinului reacției electrochimice $p_{H^+} = \frac{\text{dlog } i_a}{\text{dlog } a_{H^+}}$ pentru soluții de clorură 6N (după M c C a f f e r t y și H a c k e r m a n).

$$FeOH^-_{ads} \rightleftarrows (FeOH)_{ads} + e \quad (3)$$

$$(FeOH)_{ads} \rightarrow FeOH^+ + e \quad (4)$$

$$FeOH^+ + H^+ \rightleftarrows Fe^{2+} + H_2O \quad (7)$$

Expresia densității curentului anodic de dizolvare în funcție de potențial, scrisă pe baza acestei scheme de reacție, duce, însă, la valorile $b = 40$ mV și $p_{X^-} = 0$, în dezacord total cu datele experimentale. Rezultă, deci, că și acest mecanism cu două trepte de transfer monoelectronic trebuie luat în considerare cu anumite rezerve.

Mecanismul McCafferty *și* Hackerman

Un punct important în studiul cineticii dizolvării anodice a fierului în soluții acide conținînd ioni de clorură a fost marcat de McCafferty și Hackerman [6], care au urmărit să elucideze mecanismul acestei reacții în soluții de acid clorhidric dezaerate în domeniul de concentrație a ionilor de clorură de la 1 la 6N și pentru concentrația ionilor de hidrogen cuprinsă între 0,1 și 6N. Pentru soluții de clorură 1N și concentrația ionilor $H^+ < 3N$, s-au determinat parametrii cinetici: $b = 60$ mV; $p_{H^+} = -1$; $p_{X^-} = -1$ care caracterizează mecanismul de dizolvare conform căruia ionii de halogenură adsorbiți interacționează cu ionii oxidril adsorbiți într-o treaptă de transfer bielectronic determinantă de viteză. Pentru soluții de HCl 6N, numai la o concentrație redusă a ionilor H^+ se determină ordinul de reacție $p_{H^+} = -1$. Odată cu creșterea activității protonilor din soluție, valoarea acestui ordin de reacție se modifică devenind $p_{H^+} = 0$ și apoi $p_{H^+} = +2$ (fig. 2), ceea ce indică o modificare corespunzătoare a mecanismului dizolvării anodice. Valoarea pozitivă pentru ordinul de reacție față de ionii de hidrogen găsită în domeniile de pH foarte acide se datorește faptului că, în aceste domenii, dizolvarea activă a fierului este catalizată nu de ionii OH^- ci de ionii H^+; există o adsorbție sinergetică a ionilor H^+ pe suprafața metalică acoperită de ioni X^-. Corespunzător, evaluarea ordinului de reacție față de ionii de halogenură duce la $p_{X^-} = +0{,}62—0{,}91$, deci la o valoare pozitivă cuprinsă între 0 și 1.

McCafferty și Hackerman au propus o schemă de reacție pentru dizolvarea anodică a fierului în soluții acide cu activitatea protonilor ridicată, în concordanță cu parametrii cinetici determinați experimental: $b = 60$ mV; $p_{H^+} = +2$; $p_{X^-} = 0$ și anume:

$$Fe + H_2O \rightleftarrows Fe \cdot H_2O_{ads} \quad (1)$$

$$Fe\,H_2O_{ads} + X^- \rightleftarrows FeX^-_{ads} + H_2O \quad (10)$$

$$FeX^-_{ads} + H^+ \rightleftarrows FeX^-H^+ \quad (16)$$

$$FeX^-H^+ + H^+ \rightarrow FeX^+ + 2H^+ + 2e \quad (17)$$

$$FeX^+ \rightleftarrows Fe^{2+} + X^- \quad (18)$$

în care FeX^+ reprezintă un ion feros aflat pe suprafața metalului, și nu în rețeaua metalică. Expresia densității curentului anodic în funcție de potențial, scrisă pentru reacția (17) determinantă de viteză, permite calcularea parametrilor cinetici. Rezultatele acestui calcul sînt următoarele:

$$b = 60 \text{ mV}; \; p_{H^+} = +2; \; p_{X^-} = 1 - \theta_{X^-}$$

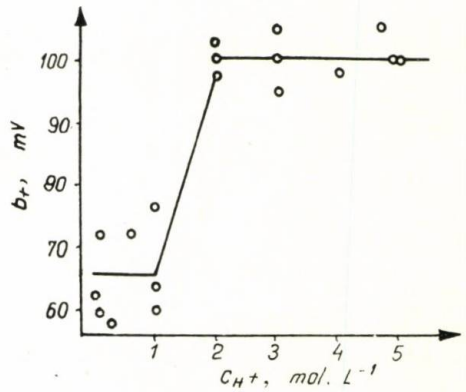


Fig. 3. Pantele Tafel pentru dizolvarea anodică a fierului în soluții de clorură 5N la diferite pH-uri (după Darwish și Hilbert).

Ordinul de reacție față de ionii de halogenură se găsește a fi o funcție de gradul de acoperire a suprafeței metalice cu acești ioni. Pentru gradul de acoperire θ_{X^-} variind între 0 și 1, p_{X^-} ia valori cuprinse între 1 și 0, deci valori pozitive, în concordanță cu datele experimentale.

Mecanismul Darwish *și* Hilbert

În completarea datelor obținute de McCafferty și Hackerman, Darwish și Hilbert [7] au publicat rezultatele obținute privind influența ionilor Cl^- asupra cineticii dizolvării anodice a fierului în soluții cu concentrații ridicate de ioni de H^+ și Cl^-. Pentru concentrații ale ionilor de hidrogen care depășesc 1M și ale ionilor de clorură mai mari decît 1M, autorii au obținut experimental următorii parametri cinetici: $b = 100$ mV; $p_{H^+} = 1$; $p_{Cl^-} = +0{,}6$ care, de asemenea, sînt în dezacord cu datele care caracterizează mecanismul LYF. Se observă că panta Tafel se modifică odată cu creșterea activității ionilor de hidrogen (fig. 3); la atingerea valorii de 1M pentru concentrația acestor ioni, modificarea este de la 60 la 100 mV, ceea ce indică o modificare corespunzătoare a mecanismului de reacție, și anume:

$$Fe + Cl^- \rightleftarrows FeCl_{ads} + e \quad (19)$$

$$FeCl_{ads} + H^+ \rightarrow Fe\,(ClH^+)_{ads} \quad (20)$$

$$Fe\,(ClH^+)_{ads} \rightleftarrows FeCl^+_{aq} + H^{++} + e \quad (21)$$

În acest tip de mecanism, treapta determinantă de viteză este adsorbția chimică, și nu cea electrochimică; adsorbția chimică duce la formarea unei perechi de ioni pe suprafața electrodului. Conform acestei scheme de reacție se calculează panta Tafel $b = 120$ mV și ordinele de reacție $p_{H^+} = +1$, $p_{Cl^-} = 0{,}5$, deci în acord cu datele experimentale prezentate.

Trebuie subliniat faptul că o comparare a mecanismului Darwish și Hilbert cu mecanismul Lorenz, Yamaoka și Fischer duce la o dificultate teoretică. În dezvoltarea mecanismului LYF se presupune gradul de acoperire $\theta_{FeX^-} = 1$, în timp ce, conform mecanismului Darwish și Hilbert, acest grad de acoperire variază între valorile 0,2 și 0,8. Nu se poate justifica o astfel de scădere a gradului de acoperire odată cu creșterea

concentrațiilor speciilor active în soluție. Această dificultate se înlătură presupunînd că procesul de dizolvare anodică, urmînd calea arătată de Lorenz, Yamaoka și Fischer, are loc în principal în pozițiile active ale suprafeței fierului (poziții nodale, trepte, adatomi, dislocații etc.) și deci gradul de acoperire θ_{FeX^-} depinde de numărul acestor poziții active. Dimpotrivă, în soluții foarte concentrate de halogenuri, pozițiile active ale suprafeței sînt blocate prin adsorbția ionilor X^-, deci compusul $FeOH^-_{ads}$ caracteristic tratării LYF nu se mai poate forma, iar dizolvarea va avea loc în pozițiile mai puțin active ale suprafeței fierului. În acest caz, gradul de acoperire Θ_{FeX^-} trebuie corelat cu suprafața totală a metalului supus dizolvării anodice.

Mecanismul Oftedal

Într-un articol relativ recent apărut, Oftedal [8], a dezvoltat două tipuri diferite de mecanisme pentru dizolvarea anodică a fierului în soluții de acid clorhidric, și anume:

— Un mecanism de reacție care să justifice valoarea pantei Tafel $b = 30$ mV determinată experimental de către autor la $p\mathrm{H} > 1{,}5$;

— Un mecanism de reacție în acord cu valoarea $b = 60$ mV la $p\mathrm{H} < 1{,}5$.

Pentru soluții avînd $p\mathrm{H} > 1{,}5$, mecanismul propus de Oftedal este:

$$Fe + OH^- \rightleftarrows FeOH^-_{ads} \quad (22)$$

$$FeOH^-_{ads} + Fe \rightleftarrows FeOH^-_{ads}\,Fe \quad (23)$$

$$FeOH^-_{ads} + OH^- \rightleftarrows FeOH^-_{ads} \cdot FeOH^-_{ads} \quad (24)$$

$$FeOH^-_{ads} \cdot FeOH^-_{ads} \rightleftarrows FeOH \cdot FeOH^-_{ads} + e \quad (25)$$

$$FeOH \cdot FeOH^-_{ads} \rightleftarrows FeOFe \cdot H_2O + e \quad (26)$$

$$FeOFe \cdot H_2O \rightarrow FeOH^+ + FeOH^-_{ads} \quad (27)$$

$$FeOH^+ \rightleftarrows Fe^{2+} + OH^- \quad (28)$$

și pe baza acestui mecanism se calculează panta Tafel $b = 30$ mV în concordanță cu valoarea determinată experimental.

Pentru soluții cu $p\mathrm{H} < 1{,}5$ a fost propusă o schemă de reacție în concordanță cu panta Tafel determinată experimental $b = 60$ mV, și anume:

$$Fe + OH^- \rightleftarrows FeOH^-_{ads} \quad (22)$$

$$FeOH^-_{ads} + Fe \rightleftarrows FeOH^-_{ads}\,Fe \quad (23)$$

$$FeOH^-_{ads}\,Fe + OH^- \rightleftarrows FeOH^-_{ads} \cdot FeOH^-_{ads} \quad (24)$$

$$FeOH^-_{ads} \cdot FeOH^-_{ads} \rightleftarrows FeOH \cdot FeOH^-_{ads} + e \quad (25)$$

$$FeOH \cdot FeOH^-_{ads} + H^+ \rightleftarrows FeOHFe \cdot H_2O \quad (29)$$

$$FeOHFe \cdot H_2O \rightleftarrows FeOH + Fe + H_2O \quad (30)$$

$$FeOH \rightleftharpoons Fe^{2+} + OH^- + e \quad (31)$$

Aceste două tipuri foarte asemănătoare de mecanisme implică formarea a doi complecși superficiali $FeOFe \cdot H_2O$ și $FeOHFe \cdot H_2O$. În plus, se presupune că acesta din urmă este cel care furnizează nucleele pentru formarea filmului pasiv pe suprafața fierului.

Datele cinetice obținute de toți acești autori privind dizolvarea anodică a fierului în prezența ionilor de halogenuri și în soluții cu $p\mathrm{H}$-uri scăzute sînt centralizate în tabelul 1.

Tabelul 1

VALORILE PENTRU PANTA TAFEL ȘI ORDINELE DE REACȚIE FAȚĂ DE IONII DE HIDROGEN ȘI DE HALOGENURĂ OBȚINUTE DE DIFERIȚI AUTORI ÎN DIVERSE MEDII.

Compoziția soluției	b	p_{H^+}	p_{X^-}	Indicații bibliografice
HCl ($p\mathrm{H}=1{,}5$)	60	−1	−1	[2]
H_2SO_4 + KCl ($p\mathrm{H}=1{,}5$)	60	−1	între 0 și 1	Lorenz
KCl, KBr, KJ	40	−1	0	Arvia și Podestá
HCl, 6N	60	−1	între 0 și 1	McCafferty și Hackerman
HCl + NaCl	100	+1	0,6	Darwish și Hilbert
HCl + NaCl	60	−1	−	Oftedal

Concluzii

În concluzie, se poate afirma că, în procesul de dizolvare anodică a fierului în soluții acide, participă ionii: oxidril, ionii de hidrogen, precum și o serie de anioni aflați în soluție și că cinetica acestui proces este influențată de activitatea atomilor de pe suprafața fierului expus dizolvării, de compoziția soluției și de potențialul aplicat.

Bibliografie

1. Vasilescu, E. și Ioachimescu, O. Rev. Chim., **26**, nr. 7, 1975. p. 560.
2. Lorenz, W. J., Yamaoka, H. și Fischer, H. Ber. Bunsenges, Phys. Chem. **67**, 1963, p. 932.
3. Heusler, K. E. și Cartledge, G. J. Electrochem. Soc. **108**, 1961, p. 732.
4. Lorenz, W. J., Corr. Sci. **5**, 1965, p. 121.
5. Arvia, A. J. și Podestá, J. J., Corr. Sci. **8**, 1968, p. 203.
6. McCafferty, E. și Hackerman, N. J. Electrochem. Soc. **119**, 1972, p. 999.
7. Darwish, N. A., Hilbert, F., Lorenz, W. J. și Rosswag, H. Electrochim. Acta **18**, 1973, p. 421.
8. Oftedal, T. A. Electrochim. Acta **18**, 1973, p. 401.

▲ ▲ ▲

GHEORGHE CIUHANDU
CONSTANTIN NENIU
SILVIU LUȚĂ

Determinarea urmelor de oxid de carbon în hidrogen

D.C. 543.4: 546.262–31

Results of previous research concerning the reaction between CO respectively H_2 and Ag^+ ions in an alkaline solution of silver and sodium *p*-sulphamoyle-benzoate are discussed. A previously proposed technique is checked, based on bubbling the gaseous mixture at constant temperature and pressure through the reagent, followed by photometry at 420 nm. The method of calibrating the bubblers is described in detail and the relation between working parameters and sensitivity is discussed. Traces of H_2S or AsH_3 present in industrial hydrogen are quantitatively retained, by previously washing through the same reagent.

Puritatea, sub raportul conținutului de oxid de carbon, a hidrogenului utilizat ca materie primă în procese de hidrogenare catalitică, interesează diferite ramuri ale producției industriale: sinteza amoniacului, întărirea grăsimilor, hidrogenarea aldehidei crotonice sau a fenolului etc. S-au studiat în acest scop o serie de procedee de analiză. Metodele gazvolumetrice și microvariantele respective se exclud de la început, neavînd sensibilitatea necesară pentru a coborî la concentrații de ordinul p.p.m.

Oxidarea cu pentoxid de iod la 150 °C urmată de dozarea iodului separat sau a CO_2 format a devenit o metodă clasică de analiză a aerului, coborînd pînă la 5 p.p.m. CO [1, 2] dar nu este luată în considerare la analiza hidrogenului, din cauza mediului reducător. Suspensia de J_2O_5 în oleum virează repede în verde-brun și servește la confecționarea de tuburi indicatoare pentru decelarea gazului în aer. Cu oleum cu 10% SO_3 sensibilitatea față de hidrogen scade mult [3, 4]. Exactitatea indicațiilor furnizate a fost însă contestată [5] și în general sub 100 p.p.m. ele exprimă doar ordinul de mărime al concentrației CO. Dar prin oxidarea CO la CO_2 și absorbirea acestuia în soluții de NaOH, sensibilitatea decelării prin variația conductibilității soluției coboară pînă la ordinul de mărime al p.p.m. Procedeele se pretează bine la automatizare [6—8] însă aparatura este costisitoare și greu de întreținut.

Alte procedee se bazează pe oxidarea cu hopcalită (oxizi de Mn, Co, Cu și Ag) sau $AgMnO_4$ [4, 9]. Căldura degajată prin combustia CO, înregistrată prin intermediul unei baterii de termoelemente, asigură o sensibilitate ridicată (1 p.p.m.) la analiza aerului [10, 11] însă principiul de funcționare întîmpină greutăți la adaptarea pentru determinarea în hidrogen. S-au mai preconizat determinări interferometrice în celule pentru gaze, care oferă fasciculelor luminoase un traseu lung pînă la 3 m. Oxidarea CO la CO_2, care refractă lumina de 3 ori mai puternic, permite determinarea gazului pînă la 50 p.p.m., spre exemplu în produsele de combustie ale motoarelor cu explozie [12] dar fără perspective de adaptare la analiza hidrogenului.

O metodă mai veche se bazează pe barbotarea gazelor de analizat printr-o soluție apoasă de hemoglobină și decelarea benzilor COHb în spectru. În absența oxigenului, care se elimină din amestecul gazos prin spălare cu ditionit, metoda poate deveni specifică pentru CO. Cu un spectroscop de construcție specială se pot recunoaște încă 40 p.p.m. CO în probă [13]. Sensibilitatea depinde mult de condițiile de lucru și metoda nu oferă o bază sigură pentru determinarea în urme, totuși ea a fost propusă și pentru analiza gazului de sinteză a amoniacului [14].

Foarte sensibile și specifice sînt analizoarele I.R. CO posedă benzi de absorbție la 4,67 și 4,72 μm. Se măsoară absorbția la 4,67 μm într-o celulă de gaz care asigură pentru fasciculul luminos un traseu pînă la 25 m. Absorbția este proporțională cu concentrația gazului. Recoltarea probei prin evacuarea celulei și etalonarea prin absorbirea unui volum exact măsurat de CO, în absența totală a umidității, constituie principalele dificultăți. Înregistrarea spectrului prin tehnica liniei de bază la un drum de 10 m prin gaz, cu un spectrofotometru I.R. cu o putere de separare de 0,01 μm permite determinarea a 10 p.p.m. CO [15]. Cu un spectroscop de construcție specială, cu extindere de ordinată de 50 ori, limita inferioară coboară sub 1 p.p.m. [15 a].

Cromatografia de gaze oferă avantaje însemnate mai ales atunci cînd sînt prezente și alte impurități. Dezavantajul întîlnit la CO și la alte gaze de a nu putea fi decelate printr-un detector cu ionizare de flacără, poate fi ocolit prin hidrogenarea CO la CH_4 peste un catalizator de nichel [17—20]. Cantități peste 0,1% CO se pot doza în hidrogen cu o coloană de cărbune activ și celulă de conductibilitate termică [21], de asemenea în hidrogenul obținut din gazele de reformare [22]. Alte procedee menționează determinarea în gazele de rafinare [23], de generator [24, 25] sau în gazul de sinteză destinat chiar sintezei

amoniacului [26]. Pentru amestecurile mai complexe s-a propus un sistem de 2 sau 3 coloane cu umpluturi diferite, legate în paralel și care pot fi conectate după dorință [27].

Procedeele colorimetrice și fotometrice apar avantajoase din cauza reproductibilității bune a rezultatelor și a execuției ușoare. În acest sens s-au preconizat tubușoare cu $PdCl_2$ și $(NH_4)_2MoO_4$ pe silicagel, care în prezența gazului virează în albastru [27a], prin formarea de albastru de molibden. Alteori se dozează Pd redus sau cel în exces prin transformarea în iodură roșie [28] sau într-un complex colorat cu anionii de azidă [29], cu nitrozo-β-naftol [30] sau cu *p*-nitrozo-dimetilanilină [31]. S-a mai preconizat contactul dintre CO și o soluție de $PdCl_2$—fenantrolină, care duce la formarea unui compus de culoare roșie, cu structura unui carbonil [32]. După datele autorilor, sensibilitatea coboară pînă la 5 p.p.m. însă colorația nu respectă legea Lambert-Beer. În afară de aceasta, compușii paladiului sînt în general sensibili și la hidrogen, astfel că utilizarea lor la analiza hidrogenului apare fără perspectivă.

Mult mai specific se comportă compușii argintului. Se știe de mult că CO separă argint din soluțiile amoniacale de $AgNO_3$ [33] și că hidrogenul, metanul și etena nu deranjează reacția [34]. Un reactiv de culoare mult mai potrivit s-a dovedit a fi soluția alcalină a complexului de argint a acidului *p*-sulfamidobenzoic, pe care CO o reduce cu formarea unui sol de argint galben-brun, transparent și stabil, care absoarbe puternic lumina la 420 nm și respectă legea Lambert-Beer într-un larg domeniu de concentrație [35, 36]. Sensibilitatea reacției atinge ordinul de mărime al p.p.m.

Reacția $AgHN-SO_2-C_6H_4-COONa$ cu oxidul de carbon și hidrogenul

Acidul *p*-sulfamidobenzoic este ușor accesibil ca produs secundar la fabricarea zaharinei. Puritatea necesară se atinge prin precipitarea sării sale de Na cu alcool, punerea acidului în libertate și recristalizarea din apă. Se utilizează reactivul proaspăt preparat prin agitarea de volume egale de *p*—H_2N—SO_2—C_6H_4—COONa 0,1 M și $AgNO_3$ 0,1 M și solubilizînd precipitatul format cu un volum de NaOH M. Formarea complexului de argint din componente este limitată de hidroliza lui:

$$Ag^+ + OH^- + H_2N-SO_2-C_6H_4-COO^- \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows AgHN-SO_2-C_6H_4-COO^- + H_2O$$

Echilibrul este mult deplasat spre dreapta. În soluția preparată în condițiile date, concentrația Ag^+ atinge ordinul 10^{-7} ioni/l[37, 38].

Reacția cu CO decurge prin reducerea ionilor de argint [36]:

$$2\,Ag^+ + CO + 4\,OH^- \rightarrow 2\,Ag + CO_3^{2-} + 2\,H_2O$$

În prima etapă are loc probabil formarea unui complex, pentru care pledează capacitatea binecunoscută a sărurilor de argint de a absorbi CO [39]. În mediu alcalin, acesta reacționează mai departe peste un intermediar cu structură de carbonil [40]:

$$CO + Ag^+ \rightarrow :C\equiv O: \rightarrow Ag-C\equiv O: \longleftrightarrow$$

$$\longleftrightarrow Ag-C=O: \xrightarrow{OH^-} \begin{matrix} Ag \\ HO \end{matrix}\!\!>\!C=O \xrightarrow[OH^-]{Ag^+} Ag + CO_2 + H_2O$$

și

$$CO_2 + 2\,OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$

Argintul se separă ca un sol foarte dispers, după cum rezultă și din coeficientul său molar de extincție extrem de ridicat $\varepsilon_{420} = 8{,}5 \cdot 10^3$ l/mol · cm [41].

Cercetări electroforetice au arătat că particula solului posedă o sarcină electronegativă, fapt explicat prin adsorbția de ioni OH^- și $H_2N-SO_2-C_6H_4-COO^-$ [42]. Stabilitatea remarcabilă a solului se pierde însă în prezența unui exces de CO raportat la concentrația totală de Ag^+, probabil datorită descărcării cationilor Ag^+ adsorbiți și ei la suprafața particulei. Ca urmare, structura particulei a fost formulată în felul următor [43]:

$$[m\,[Ag]\cdot nAg^+\cdot pOH^-\cdot rH_2N-SO_2-C_6H_4-COO^-]^{-x}$$

Reacția cu hidrogenul a fost cercetată prin barbotarea gazului prin reactiv, într-un tub de reacție avînd o capilară de sticlă sudată în interior. Curentul gazos se desface într-un mănunchiu de bule, asigurîndu-se o mare suprafață de contact cu reactivul și o saturare rapidă a soluției. În aceste condiții hidrogenul reduce reactivul argento-sulfamidobenzoic (ASB) de circa 10^4 ori mai încet decît CO, fapt care constituie o bună premisă și pentru determinarea CO în hidrogen [40]. Măsurătorile cinetice au vădit o creștere liniară a vitezei cu concentrația NaOH din soluție și interesarea H_2 și a ionilor OH^- într-o treaptă determinantă de viteză, scindarea heterolitică a moleculei de hidrogen [38]:

$$HO^- \ldots H-H \xrightarrow[-H_2O]{\text{lent}} :H^- \xrightarrow[\text{repede}]{Ag^+} Ag-H \xrightarrow[\text{repede}]{Ag^+;\ OH^-}$$

$$\rightarrow 2Ag + H_2O.$$

Energia de activare de 25,6 kcal/mol indică o dependență relativ strînsă a probei de hidrogen de temperatură, respectiv o creștere de 4,5 ori a extincției în interval de 10 °C; de aici nevoia de a se efectua atît proba oarbă de hidrogen, cît și determinarea propriuzisă a CO în condiții controlate de temperatură [40].

Cercetările de față au avut ca scop elaborarea unei metode de dozare a oxidului de carbon în hidrogen, cu aplicabilitate practică, bazată pe acest principiu.

Aparatura. Pregătirea amestecurilor de CO și H_2

Aparatura utilizată este prezentată în figura 1. Hidrogenul electrolitic rezultat prin electroliza unei soluții de NaOH 10% p.a. este condus într-un recipient de 20 litri *B*, legat la o sticlă de nivel și de aici, peste un indicator de presiune *i* într-un cilindru gradat de 2 000 ml *C*. Ca lichid de închidere se folosește o soluție apoasă 20% de Na_2SO_4.

Amestecurile de gaze se prepară în felul următor: se coboară sticla de nivel *C'* și se reglează robinetele gazometrului și al cilindrului gradat astfel ca indicatorul *i* să se

menţină la zero. Cu ajutorul unei seringi gradate se injectează un volum exact măsurat de CO în tubul de cauciuc *s*. Acesta este antrenat de hidrogen în cilindrul gradat, în care amestecul este lăsat 10 min. pentru omogenizare. Prin evacuarea unui volum dat de amestec şi admisie de hidrogen pur, se pot realiza diluţii succesive pînă la ordinul de mărime de p.p.m., aşteptînd de fiecare dată timpul necesar pentru omogenizare.

Procedeul folosit pentru prepararea amestecurilor gazoase cu titru cunoscut, în această aparatură, a fost verificat prin înlocuirea hidrogenului cu aer, transvazarea amestecurilor în recipiente Erlenmeyer de 100 ml şi determinarea CO printr-o metodă fotometrică descrisă anterior [44] şi considerată ca metodă de referinţă [11, 50]. Eroarea relativă la titrul CO nu depăşeşte $\pm 2\%$.

Procedeul de preparare a amestecurilor gazoase descris mai sus diferă de cele indicate în literatură. În general se preconizează vidarea aerului dintr-un recipient cu un volum cunoscut şi introducerea de gaz împreună cu un volum măsurat de CO [49, 50]. Procedeul este recomandat mai ales atunci cînd gazele urmează să fie analizate prin spectrometria în I.R. şi urmele de umiditate trebuie excluse cu desăvîrşire [15, 16] ceea ce nu este necesar în cazul nostru, folosindu-se apa ca lichid de închidere.

Oxidul de carbon, pur, necesar preparării amestecurilor, se obţine prin descompunerea acidului formic (80%) cu acid sulfuric concentrat (fig. 2a). Într-un balon rotund de 100 ml se introduc circa 40 ml de acid sulfuric. Se adaptează un dop de cauciuc prevăzut cu o pîlnie de separaţie şi tub lateral şi se încălzeşte pe baia de apă (sau sită cu flacără mică). Se leagă tubul lateral la recipientul de colectare *A* plin pînă sus cu apă, prin intermediul unui robinet cu 3 căi, închizînd comunicaţia cu sticla dar lăsînd liberă comunicarea cu exteriorul. Sticla de nivel *B* se coboară şi clema *h* de la tubul de cauciuc se lasă deschisă. Se introduce acid formic în pîlnia de separaţie şi se lasă să picure în acidul cald. După 10—15 picături, CO degajat spală aerul rezidual din balon şi de pe conducte. Se închide robinetul pîlniei şi *numai după aceea* se stabileşte comunicaţia cu recipientul *A*, manevrînd robinetul cu 3 căi. Admisia de CO în sticla *A* se reglează prin ritmul de picurare a acidului formic.

Cînd vasul *A* este plin cu CO se închide robinetul pîlniei şi robinetul cu 3 căi. Sticla de nivel se ridică şi se leagă la recipient un tub de cauciuc, care se termină cu un tub de sticlă închis cu un capac de cauciuc (fig. 2b).

Pentru măsurarea unui volum dat de CO se scoate capacul şi se elimină aerul de pe conductă cu un curent de CO, apoi se aprinde gazul la extremitatea tubului de sticlă; cînd flacăra

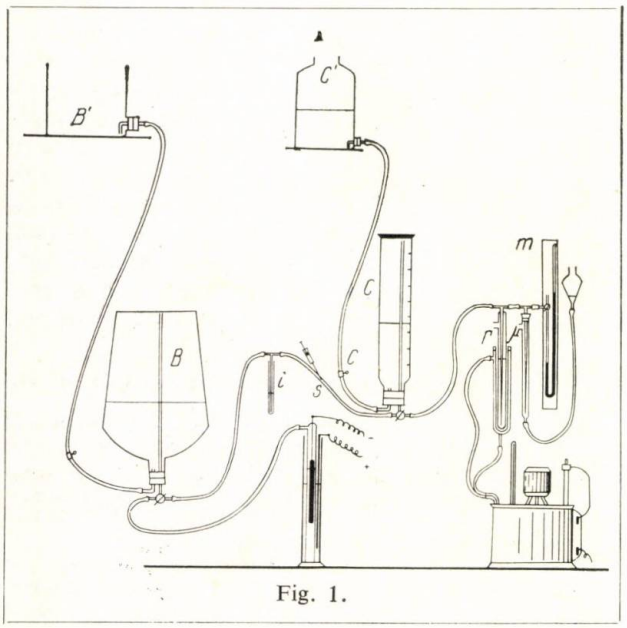


Fig. 1.

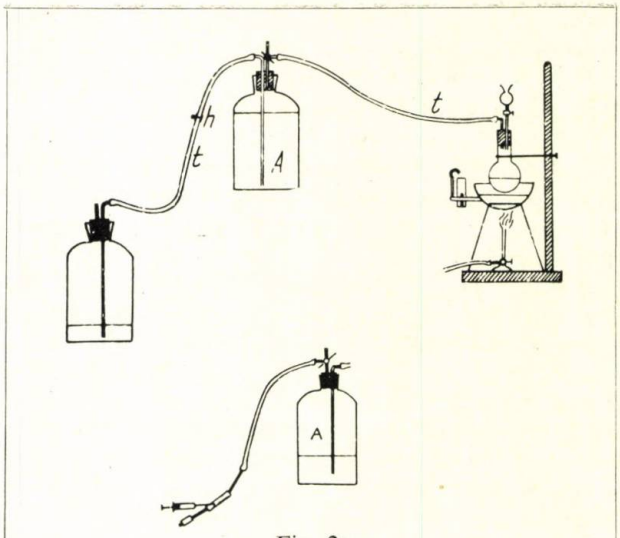


Fig. 2:
a — prepararea şi colectarea CO pur
b — măsurarea unui volum dat de CO

arde liniştit, fără con interior, se închide tubul cu capacul său. Apoi, cu o seringă exact calibrată, se extrage din tubul de cauciuc un volum de CO, care se injectează în locul indicat în figura 1, în instalaţia de pregătire a amestecurilor.

Determinarea oxidului de carbon

Determinarea are loc prin barbotarea gazului de analizat printr-un tub de sticlă (lungimea 200 mm, diametru 8 mm) cu o capilară sudată în interior (fig. 1).

În tub se introduc 5 ml reactiv argento-sulfamidobenzoic (ASB) proaspăt preparat prin amestecarea de volume egale de $AgNO_3$ 0,1 M, *p*—H_2N—SO_2—C_6H_4—COONa 0,1 M şi NaOH M. Restul reactivului se păstrează la termostat (25°C) în timp ce tubul de reacţie cu reactiv se introduce într-un manşon termostatat şi el (25°C). Se barbotează gazul la o presiune dată (tabelul 1) 15—20 min (se notează timpul exact), apoi se toarnă lichidul într-o cuvetă plasată într-un suport termostatat (Spekol Zeiss-Jena, suport EK5, 25 °C) şi se măsoară extincţia *exact* la 5 min de la întreruperea barbotării. Ca lichid de comparaţie se foloseşte reactivul ASB păstrat în termostat.

La o temperatură θ şi la presiune constantă, extincţia solului de argint creşte liniar cu concentraţia CO şi cu durata barbotării, conform relaţiei [41]:

$$m_{420}^{H_2+CO} - m_{420}^{H_2} = k_\theta \cdot c_{CO} \cdot t_{min},$$

de aici,

$$c_{CO} = \frac{1}{k_\theta} \cdot \frac{m_{420}^{H_2+CO} - m_{420}^{H_2}}{t_{min}} = \frac{1}{k_\theta} \left[\frac{m_{420}^{H_2+CO}}{t_{min}} - k'_\theta \right]$$

unde $m_{420}^{H_2+CO}$ reprezintă modulul de extincţie corespunzător amestecului de hidrogen şi oxid de carbon, $m_{420}^{H_2}$ modulul corespunzător probei oarbe de hidrogen, k_θ un parametru caracteristic fiecărui tub barbotor, dependent de dispersia gazului respectiv de suprafaţa de contact gaz/lichid iar k'_θ un parametru corespunzător probei oarbe de hidrogen.

Efectuarea determinării necesită deci o etalonare prealabilă a tuburilor.

Etalonarea tuburilor barbotoare

Măsurătorile de debit efectuate cu *aer* au arătat o funcție liniară a debitului de presiune, de forma:

$$\text{ml gaz/min} = a \cdot p + b.$$

Parametrii a și b variază de la un tub la altul și sînt atît de caracteristici pentru fiecare tub barbotor încît permit oricînd identificarea lui [45].

Suprafața de contact gaz/lichid crește cu presiunea gazului, atinge un maxim, apoi scade. Variația se explică prin creșterea numărului de bule la început, apoi prin creșterea dimensiunii bulelor.

Regimul optim de funcționare a tubului se definește prin valoarea presiunii la care repartizarea CO în reactiv atinge valoarea maximă. Presiunea optimă a fost determinată prin barbotarea de hidrogen cu 0,05% CO un timp dat (30 min) și măsurarea extincției reactivului. S-a reținut presiunea la care extincția maximă (420 nm) exprimă saturarea cea mai rapidă.

Rezultatele obținute la etalonarea a 15 tuburi barbotoare sînt înscrise în tabelul 1.

Tabelul 1

PARAMETRI DE FUNCȚIONARE AI BARBOTOARELOR PENTRU DETERMINAREA CO ÎN H_2

Tub	a	b	p, mm apă	Debit, ml aer/min	k_{25}	k'_{25}
001	0,95	−19,7	400	18,3	0,96	0,0055
002	0,0226	−3,19	400	5,85	0,52	0,0054
003	0,065	−0,1	380	24,6	1,04	0,0057
004	0,108	−21,8	380	19,2	0,94	0,0055
005	0,157	−29,2	320	21,2	0,955	0,0054
006	0,185	−33,0	360	33,6	1,08	0,0054
007	0,313	−55,7	280	31,9	1,07	0,0055
008	0,07	−13,4	360	11,1	0,66	0,0055
009	0,06	−13,4	380	9,4	0,805	0,0054
010	0,0375	−8,95	400	6,0	0,635	0,0055
011	0,02	+0,8	380	8,4	0,585	0,0054
013	0,09	−8,1	400	29,9	0,82	0,0055
014	0,26	−59,0	400	46,0	0,975	0,0055
015	0,22	−47,2	400	43,8	0,825	0,0054
017	0,37	−57,0	240	33,0	0,90	0,0055

Din datele prezentate rezultă următoarele:

1. Tuburile cele mai bune sînt acelea care dau k_0 mai mare (001, 003, 004, 005, 006, 007, 014). Ele asigură o bună dispersie a gazului și o suprafață mare de contact gaz/lichid și ca atare furnizează valori ridicate ale extincției pentru o concentrație dată de CO, oferind o sensibilitate mărită în decelarea și dozarea gazului.

2. Parametrii a, b și debitul sînt legați între ei dar nu au o contingență directă cu k_0 respectiv cu suprafața de contact gaz/lichid. Odată cunoscuți, ei permit oricînd identificarea tubului.

3. Valoarea k'_0 corespunde probei oarbe de hidrogen și este practic constantă deoarece — după cum s-a arătat [38] — concentrația H_2 în reactivul saturat ($7{,}8 \cdot 10^{-4}$ moli/l) este cu cîteva ordine de mărime mai mare decît viteza reducerii ($7{,}9 \cdot 10^{-9}$ moli/l · s la 25 °C) deci concentrația H_2 în soluție rămîne practic constantă tot timpul analizei.

Rezultate. Aplicații practice

Analizele de control efectuate pe amestecuri cunoscute de CO și H_2 au dus la valorile prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

ANALIZE DE CONTROL

Tub	CO%, măsurat	t, min	$m_{420}^{CO+H_2}$	CO%, găsit
001	0,05	10	0,554	0,052
	0,03	10	0,343	0,03
	0,025	10	0,303	0,026
003	0,05	10	0,588	0,051
	0,005	30	0,318	0,0048
	0,001	25	0,163	0,0009
004	0,05	10	0,530	0,051
	0,005	25	0,255	0,0051
	0,001	30	0,193	0,0009
005	0,05	10	0,535	0,051
	0,005	20	0,207	0,005
	0,001	30	0,191	0,001
006	0,05	10	0,580	0,049
	0,005	28	0,306	0,005
	0,001	20	0,130	0,0009
007	0,05	10	0,593	0,050
	0,05	10	0,587	0,050
	0,005	20	0,212	0,0048
	0,001	30	0,198	0,0011
014	0,05	10	0,540	0,050
	0,005	15	0,156	0,005
	0,001	20	0,128	0,0009

Pentru analiza hidrogenului industrial se conduce gazul captat spre exemplu dintr-o conductă, prin dispozitivul compus din barbotor în manșon termostatat, manometru și manostat, pînă la apariția unei colorații măsurabile, care se fotometrează în cuvetă termostatată. În aceste condiții, CO poate fi determinat pînă la 10 p.p.m. în 30—40 min.

Dacă hidrogenul mai cuprinde urme de H_2S, AsH_3 sau PH_3, se intercalează înainte de barbotor un mic vas spălător, eventual tot un barbotor similar, cu același reactiv. Impuritățile însoțitoare sînt absorbite cantitativ în acesta și reacția devine specifică oxidului de carbon. Date privind absorbția cantitativă de AsH_3 au fost publicate anterior [51].

Dimpotrivă, absorbția de CO în aceste condiții este foarte redusă. La barbotarea unui amestec cu 0,01% CO în hidrogen se absoarbe numai 2% din CO, amestecul își păstrează deci 98% din titrul inițial [41]. Datorită coeficientului de extincție foarte ridicat al solului de argint, CO absorbit formează, după o barbotare de 20 min un modul de extincție bine măsurabil:

$$m_{420}^{CO+H_2} - m_{420}^{H_2} = 0{,}170$$

Concluzii

Se descrie o metodă de determinare a CO în H_2, bazată pe barbotarea amestecului de gaze printr-o soluție alcalină de argento-sulfamidobenzoat de sodiu și fotometrarea solului de argint rezultat (420 nm). Etalonarea prealabilă a barbotorului este descrisă amănunțit. Metoda permite determinarea CO pînă la 10 p.p.m. în 30—40 min în hidrogenul utilizat ca materie primă în procese de hidrogenare catalitică.

Operînd cu amestecuri de CO și H_2 cu titru cunoscut, procedeul poate servi și ca metodă de referință la controlul funcționării detectoarelor automate de CO și la reetalonarea lor.

Acidul *p*-sulfamido-benzoic necesar este ușor de procurat, ca produs secundar rezultat la fabricarea zaharinei.

Bibliografie

1. Ambler, H. R., și Sutton, T. C., Nature **131**, 1933, p. 766.
2. Glover, H. G., Microchim. Acta **5**, 1955, p. 213.
3. Dittrich, E., Z. angew. Chemie **43**, 1930, p. 979.
4. Pieters, H., A. I., Z. analyt. Chemie **85**, 1931, p. 113.
5. Hoffmann, E., Z. analyt. Chemie **104**, 1936, p. 427.
6. Grupinski, L., Wasser, Luft u Betr., **9**, 1965, p. 38.
7. Fuhrmann, H. și Winter, H., Wasser, Luftu, Betr., **8**, 1964, p. 200.
8. Thoenes, H. W., Zbl. Arbeitsmed., **4**, 1954, p. 172.
9. Frevert, H. W.: Z. analyt. Chemie, **101**, 1936, p. 422.
10. Lindsley, C. H. și Yoe, J. H., Analyt. Chim. Acta **2**, 1948, p. 127.
11. Stamm, E., VDI-Zeitung **149**, 1967, p. 796.
12. Loveland, J. W., Adams, R. W. și King, H. H., Anal. Chemistry **31**, 1959, p. 1008.
13. Hartridge, H., Nature **131**, 1933, p. 654.
14. Bourbon, P., Chemie & Industrie **92**, 1964, p. 23.
15. Smith, R. G. și colab., Health Lab. Sci., 7, 1970, p. 78.
15a. Kemmner, G., Nonnenmacher, G., și Wehling, W., Z. analyt. Chemie, **222**, 1966, p. 149.
16. Smith, G. R. și colab., Health Lab. Sci., **7**, 1970, p. 81.
17. Porter, K. și Volman, D. H., Anal. Chemistry, **34**, 1962, p. 748.
18. Schwenk, U., Hachenberg, H., și Förderreuther, M., Brennstoff-Chemie, **42**, 1966, p. 295.
19. Markosov, P. I., Zaicenko, V. N., și Litjaeva, Z. A., Zav. Labor. **27**, 1961, p. 285.
20. Ohzeki, K., Kambara, T., J. Chromatogr. **55**, 1971, p. 319.
21. Wende, K., Chem. Technik **8**, 1956, p. 728.
22. Kachlik-Olasinka, B. și Wojdak, T., Chem. Analyt. (Warszawa) **13**, 1968, p. 673.
23. Jones, C. N., Analyt. Chemistry **39**, 1967, p. 1858.
24. Benes, M., Malechová, M., și Myslivecek, J., Chem. Listy **63**, 1969, p. 703.
25. Lo Chang, T., J. Chromatogr. **37**, 1968, p. 14.
26. Lacy, J., Woolmington, K. G., și Hill, R. V., South Afr. Ind. Chem. **14**, 1960, p. 47.
27. Goltz, H. L. și Moffat, J. B., J. Chromatogr. Sci. **9**, 1971, p. 546.
27a. Shepherd, M., Schumann, S., Kilday, M. V., Anal. Chemistry **27**, 1955, p. 380.
28. Christmann, A. A., Block, W. D., și Schutz, J., Ind. Engng. Chem. Anal. Edit. **1937**, p. 153.
29. Clem, R. G., și Hoffmann, E. H., Anal. Chemistry **37**, 1965, p. 86.
30. Allen, T. H. și Root, W. S., J. biol. Chem. **216**, 1955, p. 309.
31. Berka, J., Acta med. Scand. **152**, 1955, p. 485.
32. Burianec, H. Z., și Burianová, J., Coll. Czech. Chem. Commun, **28**, 1963, p. 2895.
33. Kast, H. și Schmidt, A., Gass- u. Wasser. **70**, 1927, p. 821.
34. Lange, B., Analyse colorimétrique, Paris 1947.
35. Ciuhandu, G., Studii Cerc. Chimie **3**, 1955, p. 243.
36. Ciuhandu, G., Studi Cerc. Chimie **4**, 1956, p. 189.
37. Facsko, G. și Minges, R., Talanta **5**, 1960, p. 102.
38. Ciuhandu, G., și Chicu, A., Z. physik. Chemie **149**, 1972, p. 133.
39. Manchot, W. și König, J., Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 1927, p. 2163.
40. Ciuhandu, G., și Chicu, A., Z. analyt. Chemie **263**, 1973, p. 331.
41. Ciuhandu, G. și Chicu, A., Z. analyt. Chemie **255**, 1971, p. 33.
42. Ciuhandu, G., Ceaușescu, D., și Facsko, G., Studii Cerc. Chimie **5**, 1957, p. 79.
43. Ciuhandu, G., și Giuran, W., Z. Analyt. Chemie **159**, 1957, p. 250.
44. Ciuhandu, G., Z. analyt. Chemie **157**, 1957, p. 321.
45. Ciuhandu, G., și Bockel, W., Chim. Analytique **52**, 1970, p.525
46. Ciuhandu, G., Studii Cerc. Chimie **7**, 1959, p. 569.
47. Ciuhandu, G., și Krall, G., Rev. Chimie **9**, 1959, p. 531.
48. Ciuhandu, G., Krall, G., Z. analyt. Chemie **172**, 1960, p. 81.
49. Levaggi, D. A., și Feldstein, M., Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. **24**, 1964, p. 64.
50. Bock, R. și Bockholt, P., Z. analyt. Chemie **260**, 1972, p. 274.
51. Ciuhandu, G., Roșcovanu, A., Cutui, M., Chim. analytique, **50**, 1968, p. 489.

* * *

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A UNOR RĂȘINI ALCHIDICE CU ULEI DE RICIN DESHIDRATAT

BREVET R.S.R. Nr. 58.825

Invenția se referă la un procedeu de preparare a unor rășini alchidice cu ulei de ricin deshidratat și pentaeritrită, pornind de la ulei de ricin.

Procedeul cunoscut pentru obținerea rășinilor alchidice cu ulei de ricin, dă rezultate bune atunci cînd poliolul utilizat este glicerina sau trimetilolpropanul, dar nu poate fi aplicat în cazul pentaeritritei, deoarece se produce gelatinizarea rășinii în reactor, sau rezultă produse neomogene și de culori foarte închise.

Prin procedeul descris în brevet, se tratează anhidrida ftalică cu un glicol (neopentilglicol, propilenglicol sau etilenglicol), la o temperatură cuprinsă între 150—200 °C. Semiesterul format se tratează cu ulei de ricin, la temperatura de 250—300 °C, cînd are loc deshidratarea și poliesterificarea. Rășina rezultată se supune unei reesterificări cu pentaeritrită la temperatura de 250—260 °C.

Procedeul prezintă următoarele avantaje:

— permite sinteza rășinilor alchidice cu ulei de ricin deshidratat și pentaeritrită, pornind de la ulei de ricin, în procese ușor controlabile, în special în cazul rășinilor cu un conținut redus de ulei vegetal;

— rezultă rășini de calitate superioară, caracterizate prin culoare, viteză de uscare, duritate, rezistență la apă și intemperii.

Dosar nr. 71.380 Int. cl.: C 0 8 G 17/01
Data înregistrării: 24.06.1972 C 0 8 G 17/04
Data publicării: 25.06.1975 Cl.: 39 b, 23

AUTORI
Ing. Constantin Teodor Domide
Ing. Tamara Pintilie
Ing. Marcel Manea Minciu
Ing. Ștefan Niculescu
Vasile Popescu
Gabriela Iamandi

TITULAR:
Intreprinderea de lacuri și vopsele POLICOLOR — București

PROCEDEU DE OBȚINERE A TRISILICATULUI DE MAGNEZIU FARMACEUTIC

BREVET R.S.R. Nr. 59.087

Invenția se referă la un procedeu de obținere a trisilicatului de magneziu farmaceutic ($2MgO.3SiO_2 \times H_2O$, cu greutate moleculară a substanței anhidre = 260,91) dintr-o soluție apoasă de silicat de sodiu și o soluție apoasă de sulfat de magneziu în prezența hidroxidului de sodiu, caracterizat prin aceea că, soluția de silicat de sodiu, cu densitatel, 10—1,16, conținînd 12,85 — 15,80% SiO_2 și 4,5 — 6% Na_2O, tratată în prealabil cu alcool etilic de 96% și cărbune activ, se introduce în soluția de sulfat de magneziu, menținînd *p*H-ul la valoarea de 12 — 44, iar precipitatul rezultat se usucă la o temperatură de 105°C, timp de 10 — 12 h.

Procedeul prezintă următoarele avantaje:

— conduce la obținerea unui trisilicat de magneziu cu o formulă stoichiometrică definită, fără produși secundari sau impurități ale metalelor grele;

— se obține un produs farmaceutic superior, fiind un absorbant antiacid gastrointestinal cu capacitate de absorbție mărită și cu acțiune pronunțat retardă, avînd largă utilizare în tratarea maladiei ulceroase.

Dosar nr. 67. 749 Int. cl.: C 01 33/22
Data înregistrării: 22.07.1971 Cl.: 12 i, 33/22
Data publicării: 30.07 1975

AUTOR:
Farm. Nicolae Fedin

TITULAR:
Întreprinderea de medicamente — București

CORNELIU MANOLIU
BĂLAȘA TOMI
ELISABETA BULAC

Determinarea oxizilor de titan și aluminiu în amestec prin spectrofotometrie de absorbție atomică, folosind flacără de protoxid de azot-acetilenă

D.C. 543.422.25:661.862.22

The paper shows the possibility of dosing titanium and aluminium in an oxide mixture at very wide concentration limits from 10 up to 90% titanium the remainder being aluminium or viceversa using atomic absorption spectrophotometry with nitrogen protoxide and acetylene flame.
Samples are solubilized when melted with potassium pyrosulphate then studying potassium and titanium influence in aluminium determination as well as potassium and aluminium influence in titanium determination. Out of the results obtained with some catayIsts samples one can get a better accuracy of the mean percentage determination of ±1,2%.

Amestecurile de oxizi de titan și aluminiu sînt frecvent folosite drept catalizatori în industria petrochimică. Pentru analist, problema care se pune este aceea de a putea determina concentrații de bioxid de titan între 10 și 90%, restul fiind oxid de aluminiu, care desigur trebuie determinat și el.

Dozarea aluminiului și a titanului a devenit posibilă folosindu-se tehnica de lucru în absorbție atomică, cu condiția să se folosească flacăra mai „caldă", cum este de exemplu flacăra obținută din protoxid de azot-acetilenă, introdusă destul de recent în practica analizei spectrochimice [1, 2, 6, 7].

Dozarea în flacără a acestor metale a preocupat pe mulți cercetători, care și-au îndreptat atenția în special spre dozarea aluminiului [1—3, 5, 11—14, 17, 18] și mai puțin spre dozarea titanului [10, 13]. Au fost semnalate însă și lucrări în care se determină simultan ambele elemente (Al și Ti), prezente în probă [4, 8, 9, 14—18]. Este de reținut că în toate cazurile semnalate s-a studiat determinarea Al și Ti separat, în amestec și în prezența altor elemente, dar în concentrații mici de regulă sub 1% și rareori în concentrație de ordinul a 5—10% cel mult.

În cazul de față, se pune problema dozării unor concentrații de bioxid de titan ce pot varia de la 10 la 90% și de oxid de aluminiu care de asemenea variază invers de la 90 la 10%.

În acest scop s-au stabilit condițiile de lucru pentru dozarea fiecărui element în parte, aluminiu și titan, influențele reciproce care ar putea exista între aceste două elemente, și influența exercitată de pirosulfatul de potasiu, folosit ca fondant pentru aducerea probei în soluție.

Aparatura folosită

— Spectrofotometru de absorbție atomică SP 90 A UNICAM, prevăzut cu dispozitiv de lucru cu amestec gazos de protoxid de azot-acetilenă SP 94 înregistrator SP 22 și compresor SP 93.

— Lampă spectrală pentru titan UNICAM.

— Lampă spectrală pentru aluminiu UNICAM.

— Arzător laminar de absorbție pentru amestecul N_2O—C_2H_2.

Condițiile de lucru pentru determinarea titanului

λ = 364,3 nm

Deschiderea fantei = 0,15 mm

Curent lampă titan = 15 mA

Debit N_2O = 5 l/min

Debit C_2H_2 = 4,4 l/min

Sensibilitate joasă

Amplificare = 4

Fără filtru

Înălțime arzător = 1,3 cm

Trasarea curbei de calibrare pentru titan

Soluția de bază de Ti, s-a preparat din TiO_2 spectral pur JM—435 adus în soluție prin topitură cu pirosulfat de potasiu și dizolvat în HCl 1 : 1. Soluția de bază trebuie să conțină între 0,5—1,0 mg Ti/cm³. Din această soluție se măsoară între 1 și 15 cm³ într-un set de baloane cotate de 100 cm³, se completează la semn cu apă distilată și după omogenizare se fotometrează în condițiile de lucru arătate.

În figura 1 este redat aspectul curbei de calibrare pentru titan, iar în tabelul 1 sînt redate datele experimentale obținute la trasarea acestei curbe.

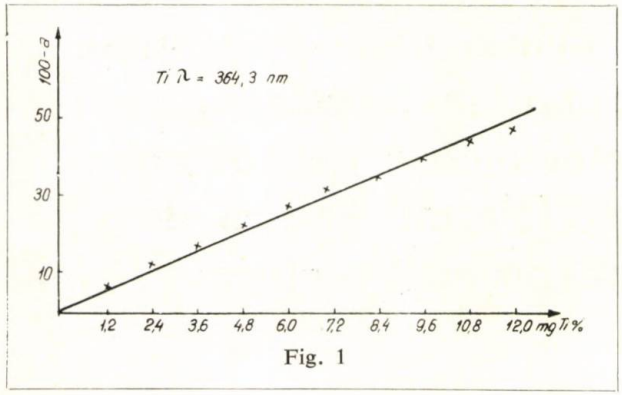


Fig. 1

Tabelul 1

CURBA DE CALIBRARE PENTRU TITAN

Ti, mg/100 cm³ x	A 100-a y	Rezultate
1,2	6,5	$n = 10$
2,4	12,0	$\Sigma_x = 66$
3,6	17,0	$\Sigma_y = 282$
4,8	22,0	$\Sigma_{x^2} = 544{,}28$
6,0	27,0	$\Sigma_{xy} = 23311{,}8$
7,2	31,0	$(\Sigma_x)^2 = 4356$
8,4	35,0	$A_1 = 4{,}15$
9,6	40,0	$A_0 = 0{,}83$
10,8	44,0	$s = 1{,}64$
12,0	47,5	

$y = 0{,}83 + 4{,}15\ x$

Condițiile de lucru pentru determinarea aluminiului

$\lambda = 309{,}3$ nm
Deschiderea fantei = 0,15 mm
Curent lampă aluminiu = 10 mA
Debit N_2O = 5 litri/min
Debit C_2H_2 = 4,0 litri/min
Sensibilitate joasă
Amplificare = 4
Fără filtru
Înălțime arzător = 1,2 cm

Trasarea curbei de calibrare pentru aluminiu

Soluția de bază pentru aluminiu, s-a preparat din aluminiu metalic spectral pur J.M. 34, dizolvîndu-se cantitatea necesară de metal în HCl 1 : 1, obținîndu-se o soluție cu un conținut de 1 mg Al/cm³. Din această soluție se prepară un set de etaloane, măsurînd de la 1 la 10 cm³ în baloane cotate de 100 cm³. Se completează la semn cu apă distilată și după omogenizare se fotometrează în condițiile de lucru arătate pentru aluminiu.

În figura 2 se redă curba de calibrare pentru aluminiu și în tabelul 2 sînt redate datele experimentale care au stat la baza trasării acestei curbe de calibrare.

Pregătirea probelor

Probele care sînt un amestec omogen de bioxid de titan și trioxid de aluminiu, trebuie aduse în soluție. Aceasta se face prin dezagregare în topitură cu pirosulfat de potasiu.

Tabelul 2

CURBA DE CALIBRARE PENTRU ALUMINIU

Al, mg/100 cm³ x	A 100-a y	Rezultate
1,0	13,0	$n = 6$
1,5	20,0	$\Sigma_x = 14$
2,0	26,0	$\Sigma_y = 183$
2,5	32,5	$\Sigma_{x^2} = 38{,}5$
3,0	39,5	$\Sigma_{xy} = 50275$
4,0	52,0	$(\Sigma_x)^2 = 196$
		$A_1 = 12{,}98$
		$A_0 = 0{,}2$
		$s = 0{,}26$

$y = 0{,}2 + 12{,}98\ x$

Se cîntăresc 0,2—0,3 g probă (cu o precizie de $\pm 0{,}0002$ g) într-un creuzet de platină, se tratează cu 3 g pirosulfat de potasiu fin mojarat și se încălzește la flacăra unui suflător cu gaz. Topitura este gata, cînd masa topită este limpede și are o culoare gălbuie. Topitura obținută, după răcire, se dizolvă în 10 cm³ HCl 1 :1. Apoi se aduce cu apă distilată într-un balon cotat de 250 cm³. După aducere la semn și omogenizare, soluția poate fi fotometrată ca atare, sau după o diluare corespunzătoare astfel încît să se încadreze în intervalul de concentrație al curbelor de calibrare pentru titan și aluminiu.

Discuții

După cum s-a arătat, curbele de calibrare pentru aluminiu și titan s-au făcut fără a ține seama de faptul că atunci cînd se dozează titan, în soluție este prezent și aluminiu și invers atunci cînd se dozează aluminiu în soluție este prezent și titanul, elemente care se pot influența reciproc, afectînd rezultatele analitice. Mai mult, intervine și potasiul, care provine din pirosulfatul de potasiu folosit la dezagregarea probelor.

Din această cauză s-a făcut o verificare prealabilă a influențelor reciproce a acestor elemente care se determină.

În primul rînd, s-a verificat influența exercitată de prezența potasiului asupra determinărilor de aluminiu. Pentru aceasta, la o soluție cu un conținut cunoscut și constant de aluminiu (2,5 mg Al %) s-au adăugat cantități crescînde de pirosulfat de potasiu de la 0 la 400 mg K %. Rezultatele experimentale sînt redate în tabelul 3.

Tabelul 3

INFLUENȚA POTASIULUI ASUPRA ALUMINIULUI

Al, mg%	K, mg%	100-a
2,5	0,0	23,5
2,5	2,0	23,5
2,5	4,0	24,0
2,5	20,0	25,0
2,5	40,0	27,0
2,5	100,0	28,5
2,5	200,0	29,5
2,5	400,0	28,5

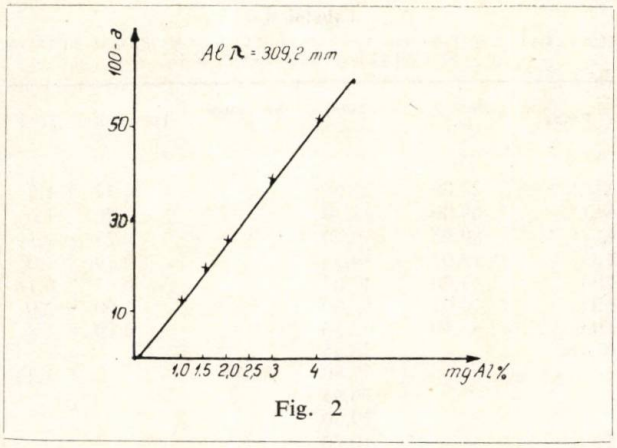


Fig. 2

Se observă imediat că pentru concentrații de potasiu care sînt egale sau cel mult de 2 ori concentrația de aluminiu, practic nu există nici o influență (în limita erorilor măsurătorilor experimentale). Peste această concentrație are loc o mică creștere, care devine constantă la o concentrație de 40 ori mai mare. De regulă se lucrează cu exces mare de potasiu (care provine din fondant) însă este necesar ca și curba de calibrare să se traseze în prezență de potasiu.

Măsurătorile experimentale asupra titanului, au arătat că în condițiile de lucru stabilite, nu există nici o acțiune a potasiului asupra titanului.

În continuare s-a cercetat influența exercitată de aluminiu asupra titanului. În tabelul 4 sînt redate datele experimentale obținute. Se observă o creștere vertiginoasă a absorbției titanului, care de la o concentrație de 20—30% în aluminiu devine constantă.

O consecință a acestei influențe are drept rezultat că o curbă de calibrare corectă pentru titan, trebuie trasată în prezență de aluminiu. În același timp trebuie acordată probelor o atenție deosebită îndată ce concentrația în aluminiu este sub 30%, adăugîndu-se în acest caz o cantitate corespunzătoare de aluminiu. Curba de calibrare pentru titan se va folosi în prezență de aluminiu.

În tabelul 5 sînt redate datele experimentale obținute la trasarea curbei de calibrare pentru titan în prezență de aluminiu (50 mg % aluminiu). Condițiile de lucru au fost menținute la fel, cu deosebirea că amplificarea a fost redusă la 3 (în loc de 4), pentru a se putea încadra în scara instrumentului de măsură al aparatului, adaosul de aluminiu după cum se vede din tabelul 4 și din figura 3 duc la o creștere substanțială a absorbției pentru titan.

Tabelul 4

INFLUENȚA ALUMINIULUI ASUPRA TITANULUI

Ti, mg%	Al, mg%	100-a
3,0	0,0	11,0
3,0	1,0	15,0
3,0	5,0	24,0
3,0	10,0	29,5
3,0	20,0	34,5
3,0	50,0	35,0
3,0	100,0	35,0
3,0	200,0	34,5

Tabelul 5

CURBA DE CALIBRARE PENTRU TITAN ÎN PREZENȚĂ DE ALUMINIU

Ti, mg/100 cm³ x	A 100-a y	Rezultate
1,2	7,0	$n = 8$
2,4	12,5	$\Sigma_x = 43,2$
3,6	17,5	$\Sigma_{x^2} = 283,64$
4,8	23,5	$\Sigma_y = 196$
6,0	28,5	$\Sigma_{xy} = 1292,4$
7,2	32,0	$(\Sigma_x)^2 = 1886,24$
8,4	36,0	$A_1 = 4,64$
9,6	39,0	$A_0 = -0,59$
		$s = 2,92$
	$y = -0,59 + 4,65\ x$	

De remarcat că în cazul curbei de calibrare pentru titan (amplificare 4), se obține o ecuație de forma $y = 0,83 + 4,15\ x$, iar în cazul curbei de calibrare pentru titan în prezență de aluminiu (amplificare 3), se obține o ecuație de forma $y = -0,59 + 4,65\ x$. Ecuațiile nu diferă semnificativ între ele. Practic, pot fi considerate (în limita erorilor experimentale admise) ca fiind două drepte paralele suprapuse (fig. 4).

S-a mai cercetat dacă titanul afectează determinările de aluminiu. Măsurătorile experimentale s-au efectuat și în prezență de exces de potasiu. În tabelul 6 sînt redate rezultatele obținute, din care se observă că determinările de aluminiu nu sînt afectate de prezența titanului.

După cum s-a mai arătat, determinările de aluminiu sînt afectate de prezența potasiului. Din această cauză, s-a trasat o curbă de calibrare pentru aluminiu în prezență de potasiu, datele experimentale fiind redate în tabelul 7 (fig. 5).

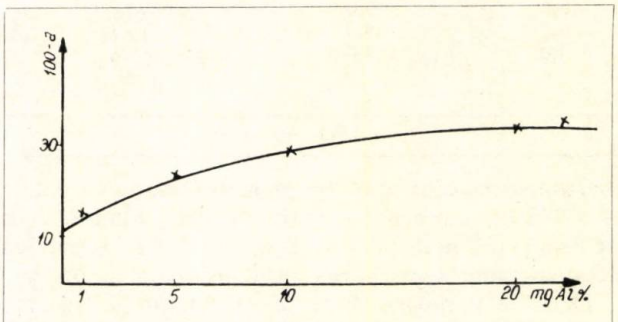


Fig. 3

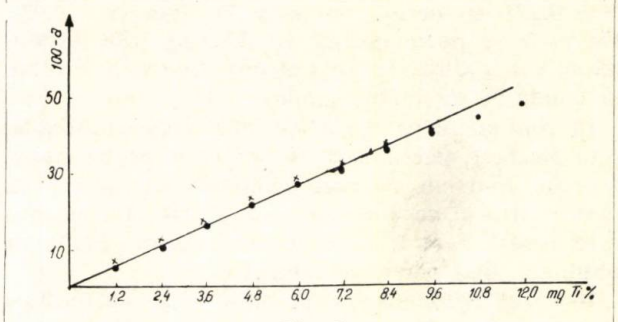


Fig. 4

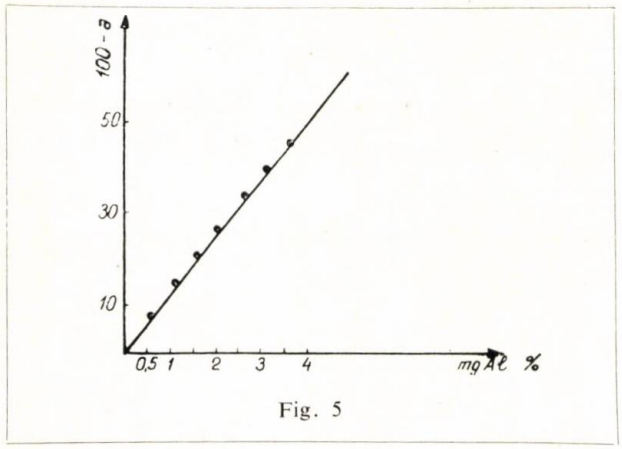


Fig. 5

Tabelul 6

INFLUENȚA TITANULUI ASUPRA ALUMINIULUI ÎN PREZENȚĂ DE POTASIU

Al, mg%	K, mg%	Ti, mg%	100-a
2,5	100	0,0	25,0
2,5	100	0,06	25,0
2,5	100	0,30	24,0
2,5	100	0,60	24,5
2,5	100	3,0	24,0
2,5	100	60,0	25,0

Tabelul 7

CURBADE CALIBRARE PENTRU ALUMINIU ÎN PREZENȚĂ DE POTASIU

Al, mg/100 cm³ x	A 100-a y	Rezultate
0,5	8,5	$n = 8$
1,0	15,0	$\Sigma_x = 18$
1,5	21,0	$\Sigma_x^2 = 243,5$
2,0	27,0	$\Sigma_y = 51$
2,5	34,0	$(\Sigma_x)^2 = 324$
3,0	40,0	$\Sigma_{xy} = 678,75$
3,5	46,0	$A_1 = 12,46$
4,0	52,0	$A_0 = 2,39$
		$s = 0,27$

$y = 2,39 + 12,46\ x$

Comparînd ecuația curbei pentru aluminiu $y = 0,2 + 12,98\ x$, cu ecuația curbei pentru aluminiu în prezență de potasiu $y = 2,39 + 12,46\ x$, reiese că acestea diferă semnificativ prin ordonata la origine.

Dacă se compară dispersia punctelor la trasarea curbelor de calibrare pentru aluminiu și titan, se observă că aceasta este mai mică pentru aluminiu ($s = 0,27$) și destul de mare la titan ($s = 2,92$). De unde se poate deduce că determinările de aluminiu vor fi totdeauna mai precise decît cele de titan, în condițiile de lucru stabilite.

În continuare pentru a valorifica datele obținute, s-au efectuat determinări asupra unor probe etalon formate dintr-un amestec cunoscut de bioxid de titan și trioxid de aluminiu. S-au făcut de asemenea determinări și pe o serie de catalizatori, rezultatele obținute, fiind redate în tabelul 8.

În cazul etaloanelor s-au folosit oxizi de puritate spectrală. Probele de catalizator mai conțin în compoziția lor cantități mici de oxizi de calciu, magneziu,

Tabelul 8

REZULTATE OBȚINUTE LA ANALIZA UNOR PROBE-ETALON ȘI CATALIZATORI $TiO_2 + Al_2O_3$

Proba	Cîntărit, g%	Găsit, g%	Val. medie, g%	Diferența	E %
Al_2O_3	27,00	26,68	—	−0,32	1,2
Al_2O_3	69,00	68,30	—	−0,70	1,0
Al_2O_3	80,95	80,70	—	−0,25	0,3
TiO_2	19,05	19,24	—	+0,19	1,0
TiO_2	43,00	43,07	—	+0,07	0,16
TiO_2	50,00	51,00	—	+1,00	2,0
TiO_2	43,00	42,20	—	−0,80	1,8
Al_2O_3	—	76,95		—	
	—	77,80	77,87	—	1,35
	—	76,95			
	—	79,80			
TiO_2	—	10,20			
	—	10,50			
	—	10,70	10,70	—	0,35
	—	11,03			
	—	11,00			
Al_2O_3	—	79,93			
	—	79,80	79,91	—	0,51
	—	79,00			
TiO_2	—	13,00			
	—	12,60			
	—	13,00			
	—	12,70	12,76	—	0,23
	—	12,50			
Al_2O_3	—	77,30			
	—	75,80	76,47	—	0,76
	—	76,38			
TiO_2	—	15,90			
	—	16,30			
	—	16,50			
	—	16,00	16,23	—	0,25
	—	16,20			
	—	16,50			
Al_2O_3	—	78,05	77,98	—	0,13
	—	78,35			
	—	77,50			
TiO_2	—	19,60			
	—	19,20	19,24	—	0,26
	—	19,15			
		19,00			

zinc și uneori fier. Din această cauză suma oxizilor de titan și de aluminiu nu este 100,00.

Din rezultatele obținute se observă că erorile experimentale cu care se determină cele două elemente, sînt de cel mult ± 1,3%.

Concluzii

Au fost studiate posibilitățile de determinare a unor concentrații mari de bioxid de titan și trioxid de aluminiu în amestec, influențele reciproce ale celor două metale (Al și Ti), precum și influența exercitată de potasiu provenit din fondantul necesar dezagregărilor probelor.

Metoda permite să se determine aluminiul și titanul în limite foarte largi de concentrații (de la 10 la 90%) cu o eroare relativă procentuală medie de ±0,9%, folosindu-se flacără de protoxid de azot-acetilenă.

Timpul necesar unei determinări este scurt, în general o probă ($Al_2O_3 + TiO_2$) poate fi analizată în cel mult 3 ore, în acest timp încluzîndu-se și timpul necesar aducerii probei în soluție. Desigur atunci cînd se efectuează determinări de serie, timpul afectat unei singure probe scade de cel mult 3 ori.

Bibliografia la pagina 1054.

NICOLETA CIUREANU
ECATERINA GRUNICHEVICI

Metoda coulometrică pentru determinarea compoziției aliajelor obținute prin electroliză

D.C. 543.257:659.018

The application of coulometry is reported for analysis of alloys obtained at cathode by simultaneous reduction of two cations.
A new method is proposed for determining the alloys composition (analytically and graphically).
The obtained results have been compared with those obtained by other methods. Finally the advantages of the proposed method are evidenced, as well as some restrictions in using it.

Metodele coulometrice existente [1, 2, 3, 4] se referă numai la cazurile în care reacția primară este unică, fie că însuși componentul de analizat se descarcă pe electrod (coulometrie primară), fie că el reacționează cu o substanță generată electrochimic (coulometrie secundară).

În lucrarea de față se extinde coulometria prin aplicarea ei la reacțiile simultane pe electrod, și anume la reducerea a doi cationi metalici cu formare de aliaj binar. Prin măsurarea masei totale a aliajului și a cantității de electricitate utilizate în electrodepunerea lui, se poate determina masa fiecărui constituent și deci compoziția depozitului catodic.

Principiul metodei

a. În cazul descărcării catodice a două metale cu potențial-standard mai pozitiv decît al electrodului de hidrogen (Au, Ir, Pt, Ag, Hg, Cu), pe electrod au loc simultan două reacții de reducere. Cantitatea de electricitate totală care trece prin celulă, q_t, este formată aditiv din cantitățile de electricitate folosite pentru fiecare reacție:

$$q_t = q_1 + q_2 \qquad (1)$$

Legile lui Faraday permit calculul maselor celor două metale depuse:

$$m_1 = k_1 q_1 \qquad (2)$$
$$m_2 = k_2 q_2 \qquad (3)$$

Masa totală a depozitului este:

$$m_t = m_1 + m_2 \qquad (4)$$

În ecuațiile (1—4), echivalenții electrochimici sînt cunoscuți, m_t poate fi determinat prin cîntărire inițială și finală a electrodului, iar q_t poate fi determinat prin urmărirea variației curentului I în timp și calcularea grafică a integralei $\int_o^t I dt$. Rămîn patru necunoscute: m_1, m_2, q_1 și q_2 care pot fi determinate prin rezolvarea sistemului (1—4). Soluțiile ce interesează sînt:

$$m_1 = \frac{q_t - \frac{m_t}{k_2}}{\frac{1}{k_1} - \frac{1}{k_2}}$$

și:

$$m_2 = \frac{q_t - \frac{m_t}{k_1}}{\frac{1}{k_2} - \frac{1}{k_1}} = \frac{\frac{m_t}{k_1} - q_t}{\frac{1}{k_1} - \frac{1}{k_2}}$$

Interpretarea grafică a soluțiilor se poate face pe baza figurii 1.

Într-o anumită depunere, mărimile determinate experimental vor fi q_t și m_t. Ele determină un punct A, corespunzător compoziției:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{q_t - \frac{m_t}{k_2}}{\frac{m_t}{k_1} - q_t} = \frac{AB}{AC}$$

sau:

$$m_1 = m_t \cdot \frac{AB}{AB + AC} \quad \text{și} \quad m_2 = m_t \cdot \frac{AC}{AB + AC}$$

Dintr-o prelucrare grafică în care măsurarea segmentelor AB și AC se poate face cu precizia necesară, rezultă compoziția procentuală a aliajului:

$$p_1 = \frac{AB}{BC} \cdot 100\% \qquad \text{și} \qquad p_2 = \frac{AC}{BC} \cdot 100\%$$

b. În cazul depunerii a două metale cu potențial standard mai negativ decît hidrogenul (Fe, Ni, Zn, Cd, Pb), pe catod se formează simultan și hidrogen. Dacă se măsoară experimental volumul, și presiunea hidrogenului format, masa hidrogenului m_3 este dată de legea gazului perfect.

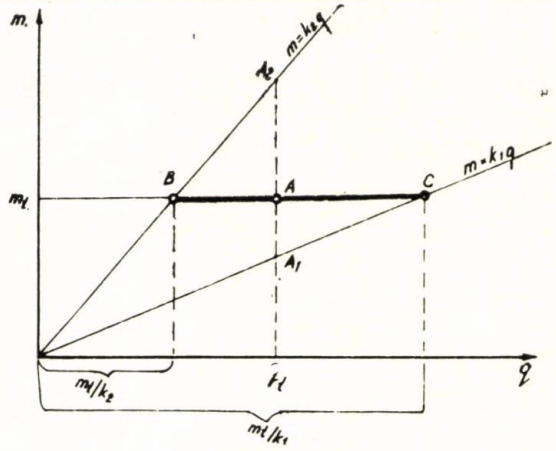


Fig. 1

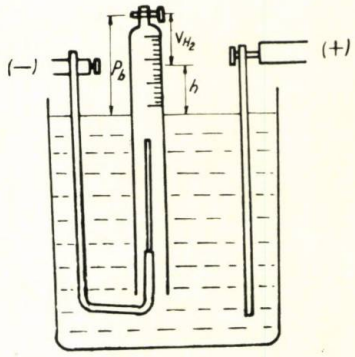


Fig. 2

Se pot scrie ecuațiile:

$$m_1 + m_2 = m_t$$
$$m_1 = k_1 q_1$$
$$m_2 = k_2 q_2$$
$$m_3 = k_3 q_3$$
$$q_1 + q_2 + q_3 = q_t$$
$$m_3 = \frac{M_{H_2}}{RT} p_{H_2} \cdot V_{H_2}$$

Rezolvînd sistemul linear de 6 ecuații și 6 necunoscute, se reține soluțiile ce dau masa fiecăruia din metalele depuse:

$$m_1 = \frac{q_t - \frac{1}{k_3} \cdot \frac{M}{RT} p_{H_2} V_{H_2} - \frac{m_t}{k_2}}{\frac{1}{k_1} - \frac{1}{k_2}}$$

$$m_2 = \frac{q_t - \frac{1}{k_3} \cdot \frac{M}{RT} p_{H_2} \cdot V_{H_2} - \frac{m_t}{k_1}}{\frac{1}{k_2} - \frac{1}{k_1}}$$

Grafice similare cu cel din figura 1 permit calculul compoziției aliajului, dacă în loc de q_t se folosește mărimea $q_t - \frac{1}{k_3} \cdot \frac{M}{RT} \cdot p_{H_2} V_{H_2}$

Date experimentale

Verificarea metodei s-a făcut pentru o serie de aliaje, comparînd rezultatele obținute cu cele date de alte metode.

a. Pentru aliajul Cu—Ag, s-a comparat metoda propusă cu metoda electrogravimetrică. Aliajul obținut pe electrozi de platină a fost dizolvat în acid azotic și după diluare s-a depus succesiv Ag și Cu, prin metoda potențialului controlat.

Rezultatele obținute sînt date comparativ în tabelul 1.

b. Pentru aliajul Fe—Ni s-a comparat metoda propusă cu o metodă chimică. Aliajul catodic a fost solvit în acid azotic și apoi nichelul a fost dozat prin precipitare cu dimetilglioximă. Presiunea și volumul hidrogenului format au fost determinate efectuînd electroliza într-un dispozitiv ca în figura 2.

Tabelul 1

	Metoda conlometrică				Metoda electro-gravimetrică		
	m_t, g	$q_t = \int_0^t Idt$, C	m_1, g	$p_1 = \frac{m_1}{m_t}$, %	m_1, g	p_1, %	Δp_1, %
1	0,0128	15	0,0019	14,8	0,0022	17,2	2,4
2	0,0364	48	0,0079	21,7	0,0080	22,0	0,3
3	0,0450	70	0,0148	32,9	0,0144	32,0	0,9
4	0,0515	92	0,0225	43,7	0,0220	42,9	0,8
5	0,0546	116	0,0324	59,3	0,0328	60,0	0,7
6	0,0625	164	0,0518	83,0	0,0508	81,3	1,7
7	0,0662	146	0,0419	63,4	0,0417	63,0	0,4
8	0,0704	185	0,0586	83,2	0,0583	82,8	0,4
9	0,0426	59,6	0,0107	25,1	0,0102	23,9	1,1

Volumul hidrogenului V_{H_2} este cel dislocuit în eprubeta gradată ce se găsește deasupra catodului. Presiunea hidrogenului este determinată din presiunea barometrică, p_b, presiunea de vapori a apei la temperatura respectivă și presiunea coloanei de soluție de înălțime h:

$$p_{H_2} = p_b - p_{H_2} - \rho \cdot g \cdot h$$

Rezultatele experimentale sînt date în tabelul 2. Se observă că pentru aliajul Cu — Ag (tabelul 1) metoda culometrică dă rezultate concordante cu metoda electrogravimetrică. Diferențele reprezintă mai puțin de 1% din valoarea măsurată, adică sînt de același ordin de mărime cu erorile gravimetriei. Ele provin numai din cîntărire, deoarece cantitatea de electricitate a fost măsurată cu o precizie mult mai ridicată. Cu un ampermetru cu scală multiplă, s-a putut măsura curentul cu o eroare de ± 1 mA, iar cu ajutorul unui cronometru s-a greșit la aprecierea timpului cu ± 1 s. Eroarea măsurii cantității de elec-

Tabelul 2

	Metoda coulometrică								Metoda chimică		
	m_t, g	q_t, C	p_{H_2}, Nm^{-2}	$10^6 \cdot V_{H_2}$, m^3	T, °K	$q_t - 23225 \frac{p_{H_2} V_{H_2}}{T}$, C	m_1, g	$p_1 = \frac{m_1}{m_t}$, %	m_1, g	p_1, %	Δp_1,
1	0,320	122	742.133	1,6	296	122−12,5=109,5	0,0250	78,2	0,0238	74,5	3,7
2	0,0514	195	742.133	2,5	296	195−19,4=175,6	0,0380	73,9	0,0367	71,5	2,4
3	0,0314	120	738.133	1,5	293	120−11,6=108,4	0,0315	100	0,0320	100	0
4	0,0465	175,5	738.133	2,1	293	175,5−16,5=159,0	0,0353	76	0,0360	77,4	1,4
5	0,0506	192	738,133	2,5	293	192−19,6=172,4	0,0353	69,7	0,0352	69,6	0,1
6	0,0342	130	735.133	1,6	294	130−12,4=117,6	0,0300	87,8	0,0308	90	2,2
7	0,0490	185	735.133	2,3	294	185,4−17,8=167,6	0,0388	79,2	0,0394	80,4	1,2

tricitate a fost deci de $\pm 10^{-3}$C. La valorile măsurate de 10—100 C, erorile sînt în cel mai rău caz sub 0,01%.

Pentru aliajul Fe—Ni (tabelul 2), diferenţele dintre rezultatele culometrice şi cele chimice sînt ceva mai mari decît eroarea metodei chimice. Aceasta se datoreşte, în parte, dificultăţilor ce se ivesc la măsurarea volumelor de gaz şi, în cea mai mare parte absorbţiei hidrogenului în stratul catodic.

Concluzii

Metoda propusă prezintă o serie de avantaje care se dovedesc utile în studiul şi obţinerea filmelor de aliaje catodice: nu trebuie distrus stratul despus, nu cere operaţii exterioare procesului de obţinere şi necesită aparatură simplă şi durată redusă.

Dezavantajele analizei aliajelor pe cale culometrică sînt legate de erorile de absorbţie a hidrogenului care nu pot fi neglijate decît pe un anumit domeniu al densităţii de curent. De aceea metoda este mai potrivită pentru analiza aliajelor din metale nobile.

Bibliografie

1. Eyring, H., Henderson, D., Jost, W., Physical Chemistry, Advanced Treatise, **IX**, Acad. Press. New-York-London, 1970.
2. Rödicker, H. şi Geier, K., Physikalisch- chemische Untersuchungsmethoden, Leipzig, 1962, p. 185.
3. Milner, G. W. G., Coulometry in Analytical Chemistry, London, Pergamon, 1968.
4. Kekédy, L. Analiza fizico-chimică. Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1969.

* * *

recenzie

***Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Sauerstoff, Anhangband: Wasser- Entsalzung. **Manual de chimie anorganică,** ediţia a 8-a, **Oxigen**. Volum anexă. **Desalifierea apelor**, Springer-Verlag, Berlin. 1974, 359 pag.

În acest volum scris complet în limba engleză, autorii Anthony A. Delyannis şi Eurydike A. Delyannis, prezintă o sistematizare critică a multiplelor publicaţii existente cu privire la problemele de desalifiere a apelor. Pentru elaborarea materialului au fost consultate aproape 14 000 de publicaţii, dintre care mai mult de 3 000 sînt citate în lucrare.

Volumul cuprinde cinci capitole.

Primul capitol este introductiv referindu-se la: problema apei, istoricul desalifierii, procedee de desalifiere, apa de mare ca materie primă.

Al doilea capitol reprezintă, practic, jumătate din volum, tratînd o problemă cheie pentru desalifiere, anume procedeele de distilare. După ce se arată pe scurt aspectele comune ale procedeelor de distilare, sînt descrise: distilarea cu efect simplu şi cu efect multiplu, evaporatorul tubular vertical, comprimarea vaporilor, evaporarea prin destindere— simplă şi în mai multe etape — transportul de căldură prin contact direct, instalaţiile de desalifiere de mare capacitate, instalaţiile cu scop dublu, căldura reziduală ca sursă de energie, energia nucleară şi energia geotermică ca surse de energie, formarea crustelor şi măsuri de impiedicare, materialele de construcţii şi probleme de coroziune etc.

Deosebită atenţie s-a acordat şi procedeelor ionice, tratate în capitolul al treilea. Aici sînt descrise: procesele de schimb ionic, procedeele în strat fix — schimb ionic, procedeele nechimice pentru regenerarea răşinilor schimbătoare de ioni, membranele ion-selective, membranele schimbătoare de ioni anorganice, electrodializa cu variantele şi aplicaţiile ei, procedeele electrochimice şi fizico-chimice de desalifiere, osmoza inversă, membranele pentru osmoza inversă, diferite tipuri de membrane, piezodializa etc. În capitolul al patrulea sînt menţionate cîteva aspecte cu privire la procedeele prin congelare şi formare de hidraţi, extracţia lichid-lichid, iar ultimul capitol se referă la considerente economice.

Tabla de materii şi titlurile din text sînt traduse în limba germană.

Ca şi celelalte volume din enciclopedia Gmelin, volumul de faţă reprezintă o sursă de informare foarte bogată, bazată pe o bibliografie adusă la zi (1973).

ANDREI WOHL
ELISABETA GHEORGHIU
MALLY COHN

Îndepărtarea cărbunelui din minereuri înainte de dezagregarea lor

D.C. 543.06:622.7

A simple method for removing the coal in whatever form and quantity form ore samples which remain in directly weatherable state, by means of an acid melt is described.

În cursul prelucrării tehnologice a unor minereuri, se iau uneori probe pentru analiză, care pe lîngă minereul respectiv mai conţin şi mari cantităţi (pînă la 20—30%) de cărbune, de exemplu sub formă de cocs.

În cazul în care dezagregarea acestor probe în vederea analizei lor se face prin topire cu pirosulfat alcalin, prezenţa cărbunelui împiedică efectuarea dezagregării, dat fiind că, în urma reacţiei dintre SO_4^{2-} şi C, rezultă compuşi gazoşi (SO_2, CO, CO_2), care provoacă o puternică spumare a masei de reacţie.

În literatura de specialitate sînt citate mai multe metode de îndepărtare şi dozare a carbonului, atît din probe anorganice [1], cît şi din probe organice [2].

Metodele de îndepărtare şi dozare a carbonului din probe anorganice se bazează pe atacul cu acid sulfuric concentrat, cu acid sulfocromic la fierbere, cu adaos de oxid de cupru, cupru sau sulfat de cupru, mercur etc. Aceste metode au inconvenientul de a introduce metale grele în proba de analizat.

Metodele de îndepărtare şi dozare a carbonului din probe organice se bazează pe combustia substanţei organice într-un curent de aer sau de oxigen, la 700—800 °C. Metodele umede de îndepărtare şi dozare a carbonului din probele organice recurg la fierberi cu acid sulfuric şi bicromat de potasiu sau cromat de argint.

F e i g l [3] a propus pentru identificarea substanţelor organice diverse reacţii ale HNO_2 format în urma reacţiei acestora cu KNO_3.

În cazul probelor care conţin cocs, distrugerea acestuia prin combustie prezintă inconvenientele legate de necesitatea de a recurge la temperaturi ridicate (cel puţin 1 000 °C).

Metoda propusă în prezenta notă pentru distrugerea cărbunelui rezolvă dificultăţile existente la analiza amestecurilor de minereu + cărbune în orice formă şi cantitate, iar proba de minereu rămîne într-o stare direct dezagregabilă cu ajutorul unei topituri acide care poate fi eventual precedată de un atac cu acid sulfuric + acid fluorhidric.

Modul de lucru

Într-un creuzet de platină (sau eventual de cuarţ, ori de porţelan) se introduc 0,5—1 g probă, se adaugă o cantitate aproximativ egală de KNO_3 (sau $NaNO_3$) şi apă distilată suficientă pentru umectarea masei de reacţie. Se aduce la sec cu grijă (pentru a evita pierderile de material prin împroşcare), iar apoi se încălzeşte încet pînă la 400 — 500 °C, în care timp cărbunele se aprinde şi arde uneori cu flacără. Adăugarea de azotat alcalin, umectarea, evaporarea şi calcinarea se repetă pînă cînd nu se mai observă puncte de cărbune incandescent. După răcirea creuzetului, se adaugă cu o pipetă, picătură cu picătură, acid sulfuric 1 : 1, pînă la încetarea degajării de vapori nitroşi, pe urmă circa 1 ml în exces. Se evaporă, se calcinează cu precauţie pînă la încetarea degajării de vapori şi gaze (H_2O, oxizi de azot, SO_3).

În cursul acestei operaţii însă, este neapărat necesar să se constate degajarea de SO_3, aceasta fiind o garanţie a formării bisulfatului, respectiv pirosulfatului de K (Na) şi nu a sulfatului alcalin neutru, acesta din urmă îngreuind efectuarea dezagregării ulterioare cu piro(bi)sulfat.

Masa astfel obţinută este practic lipsită de cărbune şi poate fi dezagregată fără nici o dificultate după metoda obişnuită, cu piro(bi)sulfat, în acelaşi creuzet, în care s-a făcut oxidarea cărbunelui. Totodată, cantitatea de piro(bi)sulfat alcalin formată în cursul operaţiilor de îndepărtare a cărbunelui poate fi scăzută din cantitatea de piro(bi)sulfat ce trebuie adăugată în vederea dezagregării propriu-zise a probei de minereu. (Din 1 g de KNO_3 sau $NaNO_3$ se formează circa 1,2 g pirosulfat de K sau de Na).

Bibliografie

1. T r e a d w e l l, W. D F. P., Manuel de Chimie Analytique, II, Analyse quantitative, ed. IV, Paris 1947, p. 371.
2. F r i e d r i c h, A., La Practique de la microanalyse organique quantitative, Paris 1939, p. 109.
3. F e i g l F., J. Chem. Educ. 34, 1957, p. 457; Chem. Zbl. 1960, 14811 — după A l b e r t F., G r e f f, C.: Analiza chimică organică, Ed. Tehnică, Bucureşti 1962, p. 22.

▲ ▲ ▲

GEORGE E. BAIULESCU
VASILE V. COȘOFREȚ

Un nou electrod-membrană Cu^{2+}-selectiv în stare lichidă

D.C. 543.257.1

The copper salicilaldoximate in chlorophorm has been suggested as liquid membrane for obtaining a selective Cu^{2+} electrode. The concentration of Cu^{2+} in the membrane is 10^{-3} M. The electrode presents a nernstian answer in the concentration field of $10^{-1}-10^{-5}$M$CuSO_4$. The electrode has been used in precipitation and complexometric titration where the Cu^{2+} ions are involved.

Apariția și dezvoltarea electrozilor ion-selectivi a făcut posibilă utilizarea lor în diferite domenii de activitate, inclusiv în controlul proceselor industriale, analize biomedicale, controlul poluării etc.

Numărul electrozilor-membrană Cu^{2+}-selectivi citați în literatura de specialitate este foarte mare, și sînt grupați după natura membranei (materialul electroactiv) în următoarele clase:

a) electrozi ion-selectivi omogeni în stare solidă a căror membrană poate fi constituită din: CuS [1], Cu_2S[2—5], CuSe[6—9], Cu_2Se[10], CuSe—Cu_2Se [11, 12], CuI[13], CuS—Ag_2S[14—22], CuS—Hg_2 S[22], CuS—CdS[22], CuS—Ag_2S—CdS[9], Cu_2Te—Ag_2S [23], $Cu_6As_4S_9$ (sinnerită) [24];

b) electrozi ion-selectivi eterogeni în stare solidă, la care materialul electroactiv (CuS sau Cu_2S) este dispersat în cauciuc siliconic [25—28], în parafină [29] sau în polietilenă [30, 31];

c) electrozi ion-selectivi în stare lichidă [32—34].

Numeroase lucrări apărute în literatura de specialitate se referă la utilizarea diferiților electrozi-membrană Cu^{2+}-selectivi în determinarea Cu(II) în ape [35, 36], soluri [37], în determinarea constantelor de stabilitate a complecșilor Cu(II) cu diferiți liganzi organici [38—44], la titrarea acidului nitriloacetic [45], Al(III) [46], Zr(IV), Fe(III) Th(IV), Hg(II) Sm(III), La(III), Ca(II), [47], Ni(II), Zn(II) [48].

De asemenea, acești electrozi s-au folosit la titrări în mediu neapos [49], la determinarea Cu(II) în concentrații submicromolare [50] etc.

R ů ž i č k a și colaboratorii săi au arătat că pot fi realizați electrozi ion-selectivi în stare lichidă, utilizînd ca specii electroactive ditizonați și dietilditiocarbamați metalici dizolvați în solvenți organici nemiscibili cu apa [51—53].

În prezenta lucrare se propune un nou electrod-membrană Cu^{2+}-selectiv în stare lichidă, a cărui membrană constă din salicilaldoximat de cupru (II) în cloroform (10^{-3} M).

★

Între ionii Cu^{2+} din faza apoasă și salicilaldoximă (HSal) din faza organică(cloroform) se stabilește următorul echilibru, ce duce la formarea chelatului extractibil $CuSal_2$:

$$(Cu^{2+})_w + 2\ (HSal)_o \rightleftarrows (CuSal_2)_o + 2(H^+)_w \qquad (1)$$

și a cărui constantă de echilibru este:

$$K = \frac{[CuSal_2]_0[H^+]_w^2}{[Cu^{2+}]_w[HSal]_o^2} \qquad (2)$$

(indicii *o* și *w* se referă la faza organică, și respectiv, faza apoasă).

Dacă membrana (faza organică) ar conține numai reactivul HSal, potențialul electrodului conținînd această membrană ar fi:

$$E = E_o + \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]_w}{[HSal]_o} \qquad (3)$$

unde E_o reprezintă potențialul standard valabil pentru $[H^+]_w$, $[HSal]_o = 1$, $[H^+]_w$ este concentrația în ioni de hidrogen în faza apoasă de măsurat, iar $[HSal]o$ este concentrația la echilibru a reactivului în faza organică. Din combinarea ecuațiilor (2) și (3) rezultă:

$$E = E_o + \frac{RT}{2F} \ln K \frac{[Cu^{2+}]_w}{[CuSal_2]_o} \qquad (4)$$

sau:

$$E = E_o + \frac{RT}{2F} \ln\ K - \frac{RT}{2F} \ln[CuSal_2]_o + \frac{RT}{2F} \ln [Cu^{2+}]_w \qquad (5)$$

Primii trei termeni ai ecuației (5) fiind mărimi constante pot fi înglobați într-o constantă E_o', așa că ecuația (5) devine:

$$E = E_o' + \frac{RT}{2F} \ln[Cu^{2+}]_w \qquad (6)$$

Ecuația (6) exprimă dependența potențialului de membrană de concentrația Cu^{2+} în faza apoasă.

Partea experimentală și rezultate

Aparatură și reactivi

Măsurătorile directe ale forței electromotoare (f.e.m.) s-au efectuat cu un *p*H-metru MV 84 (Clamann & Grahnert-Dresden) și cu potențiometrul Servogor *S* (Goerz Electro, Wien), iar curbele de titrare potențiometrică s-au trasat utilizînd *p*H-metrul Titrator TTT 1, prevăzut cu autobiureta ABU 12 și înregistratorul Titrigraf SBR 2c(Radiometer). Ca electrod de referință s-a folosit un electrod saturat de calomel (E.S.C.) tip K401 (Radiometer). Toți reactivii au fost de puritate analitică.

Prepararea membranei lichide

Membrana lichidă s-a obținut extrăgînd de două ori 10 ml soluție apoasă de $CuSO_4$ 10^{-2}M (*p*H = 2,5, realizat cu acid acetic) cu salicilaldoximă în cloroform (cantitate stoichiometrică). Fazele organice reunite s-au uscat pe Na_2SO_4 anhidru și s-au adus la balon cotat de 100 ml cu cloroform.

Construcția electrodului

Electrodul s-a construit așa cum s-a descris anterior [54, 55], impregnînd o bară de grafit atașată la capătul unui tub de teflon, cu salicilaldoximat de Cu(II) în $CHCl_3$ (10^{-3}M). Electrodul astfel obținut se păstrează în aceeași fază organică ca cea internă, iar între măsurători se spală cu apă distilată.

Funcția de electrod

Măsurătorile f.e.m. s-au realizat utilizînd următoarea celulă electrochimică:

$$\text{Electrod-membrană } Cu^{2+} - \text{selectiv} \;\big|\; Cu^{2+}\,(C_{Cu^{2+}})\;\mu = 0{,}4\;(KNO_3) \;\big|\; \text{E.S.C.} \qquad \text{(I)}$$

unde $C_{Cu^{2+}}$ reprezintă concentrația Cu^{2+}, variată în limitele 10^{-1} — 10^{-6}M.

F.e.m. a celulei electrochimice (I), cuprinzînd electrodul-membrană Cu^{2+}-selectiv este dată de o ecuație asemănătoare ecuației (6):

$$E_I = E_0' + 0{,}029 \log (Cu^{2+}) \qquad (7)$$

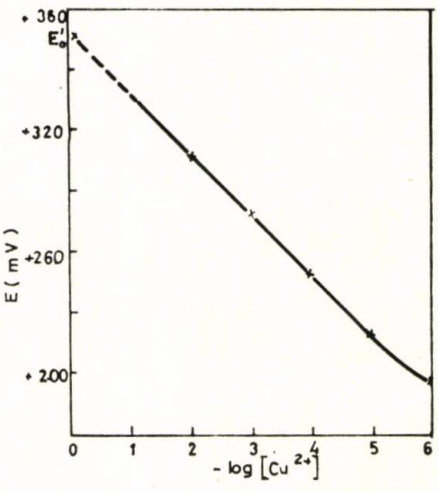


Fig. 1. Răspunsul electrodului la soluții apoase de $CuSO_4$.

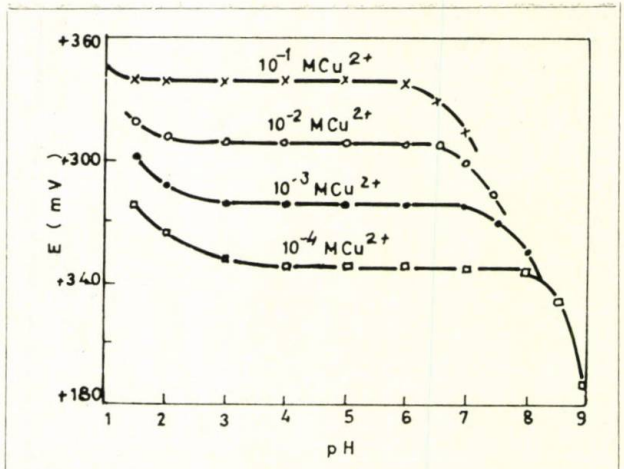


Fig. 2. Influența *p*H-ului asupra răspunsului electrodului.

unde E_0' reprezintă potențialul standard al celulei.

În figura 1 se reprezintă graficul E_I-log $[Cu^{2+}]$.

Domeniul liniar de răspuns al electrodului este 10^{-1} — 10^{-5}M $CuSO_4$ cu o pantă de 29 mV/decadă de concentrație; curba se aplatizează la $[Cu^{2+}] = 10^{-6}$M cînd panta este de numai 25 mV/decadă de concentrație. Extrapolînd curba din figura 1 la $[Cu^{2+}] = 1$ se obține potențialul standard aparent al electrodului-membrană, față de E.S.C. a cărui valoare este $E_0' = +367$ mV, în acord cu a altor electrozi-membrană Cu^{2+}-selectivi.

*Influența p*H-ului

În figura 2 se reprezintă efectul *p*H-ului asupra potențialului de membrană, la diferite concentrații de $CuSO_4$.

Domeniul de *p*H în care poate fi folosit electrodul este 1,5—8,0, însă acesta este în funcție de concentrația Cu^{2+} în faza apoasă. Măsurătorile efectuate pentru etalonarea electrodului s-au realizat în soluții de $CuSO_4$ cu *p*H = 4,0 (ajustat cu NaOH și H_2SO_4).

Răspunsul dinamic al electrodului

Caracteristicile de răspuns ale electrodului s-au evaluat introducînd electrodul în soluții de $CuSO_4$ de diferite concentrații. În soluții diluate (10^{-5}—10^{-6}M) timpul de răspuns al electrodului este de aproximativ 1 minut, iar în soluțiile mai concentrate (10^{-4} — 10^{-1}M), timpul de răspuns al electrodului este de cîteva secunde (în soluții agitate).

Selectivitatea electrodului

Coeficienții de selectivitate, $K_{Cu^{2+}, M^{z+}}$ au fost calculați prin metoda propusă de Srinivasan și Rechnitz [56] utilizînd relația:

$$\log K_{Cu^{2+},\,M^{z+}} = \frac{E_{II} - E_I}{0{,}029} + \log [Cu^{2+}] - \log [M^{z+}]^{2/z} \qquad (8)$$

unde:

E_I reprezintă f.e.m. a celulei (I) pentru $C_{Cu^{2+}} = 0{,}1$M iar E_{II}, f.e.m. a unei celule de tipul:

$$\text{Electrod-membrană } Cu^{2+} - \text{selectiv} \;\big|\; M^{z+}(C_{M^{z+}} = 0{,}1M) \;\big|\; \text{E.S.C.} \qquad \text{(II)}$$

M^{z+} reprezintă principalii cationi metalici ce formează cu salicilaldoxima chelați mai mult sau mai puțin stabili.

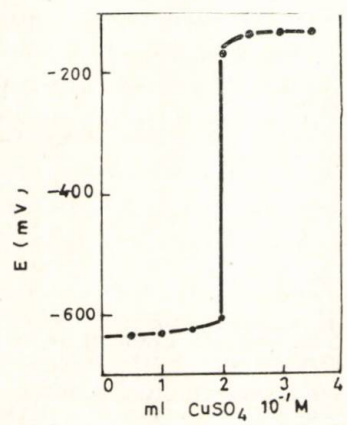


Fig. 3. Titrarea Na_2S 10^{-2}M (în NaOH 10^{-1}M) cu soluție apoasă de $CuSO_4$ 10^{-1}M.

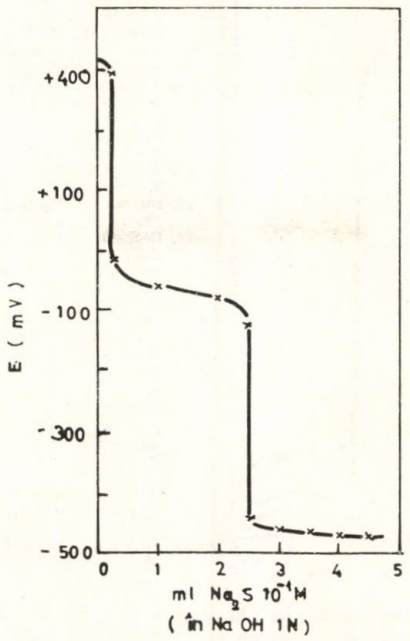


Fig. 4. Titrarea $CuSO_4$ 10^{-2}M cu Na_2S 10^{-1}M (în NaOH 1 N)

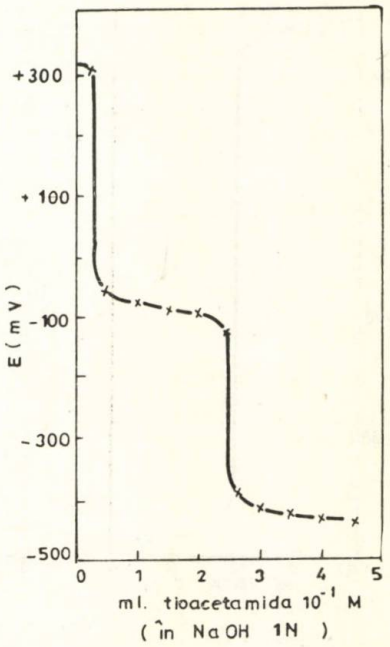


Fig. 5. Titrarea $CuSO_4$ 10^{-2}M cu tioacetamidă 10^{-1}M (în NaOH 1N).

Utilizînd ecuația (8) s-au obținut valorile coeficienților de selectivitate trecute în tabelul 1.

Tabelul 1

VALORILE COEFICIENȚILOR DE SELECTIVITATE PENTRU ELECTRODUL-MEMBRANĂ Cu^{2+} SELECTIV ÎN STARE LICHIDĂ

Cationul interferent (M^{z+})	$K_{Cu^{2+}, M^{z+}}$
Co^{2+}	$10^{-3,72}$
Cd^{2+}	$10^{-3,34}$
Pb^{2+}	$10^{-3,27}$
Zn^{2+}	$10^{-3,10}$
Ni^{2+}	$10^{-3,00}$
Pd^{2+}	$10^{0,58}$
Ag^{+}	$10^{0,75}$

Electrodul prezintă înaltă selectivitate față de Co^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+} și Ni^{2+}. Ionii Ag^{+} și Pd^{2+} interferă datorită, probabil, formării unor complecși mai stabili ai acestor cationi cu reactivul.

Reproductibilitatea

Reproductibilitatea măsurătorilor de potențial s-a testat în domeniul 10^{-1} — 10^{-6}M $CuSO_4$, într-un interval de patru săptămîni. În acest interval de timp, potențialele măsurate nu s-au modificat decît cu ± 3 mV.

Aplicații analitice

Electrodul s-a utilizat cu rezultate bune într-o serie de titrări potențiometrice de precipitare sau complexare, în care participă ionul Cu^{2+}. Într-un prim caz s-a folosit ca titrant soluție apoasă de $CuSO_4$ 10^{-1}M, pentru dozarea Na_2S 10^{-2}M (în NaOH 10^{-1}N). Saltul de potențial de aproximativ 500 mV servește cu ușurință la localizarea punctului de echivalență (fig. 3).

Figurile 4 și 5 prezintă curbele de titrare potențiometrice ale $CuSO_4$ 10^{-2}M cu Na_2S 10^{-1}M (în NaOH 1 N) și respectiv cu tioacetamidă 10^{-1}M (în NaOH 1 N).

Primele salturi de potențial de pe ambele curbe corespund precipitării $Cu(OH)_2$, iar următoarele precipitării CuS.

În figura 6 se prezintă curba de titrare potențiometrică a $CuSO_4$ 10^{-2}M (în NH_3 10^{-1}M) cu soluție de EDTA 10^{-1}M, iar în figura 7, curba de titrare potențiometrică a $CuSO_4$ 10^{-3}M (în diferite concentrații de NH_3) cu soluția de EDTA 10^{-2}M.

Reiese, din figura 7, că saltul de potențial în jurul punctului de echivalență la titrarea Cu^{2+} cu EDTA este cu atît mai mare cu cît concentrația în NH_3 este mai mică.

Concluzii

Electrodul-membrană Cu^{2+} -selectiv în stare lichidă propus în prezenta lucrare prezintă un răspuns nernstian la Cu^{2+} în domeniul 10^{-1} — 10^{-5}M. El s-a realizat utilizînd ca membrană lichidă salicilaldoximatul de Cu(II) în cloroform. Timpul de răspuns al electrodului este scurt, iar reproductibilitatea foarte bună. Co(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II) și Ni(II) nu interferă nici în raportul 1 : 1000. Interferă însă Pd(II) și Ag(I). Domeniul de *p*H în care poate fi

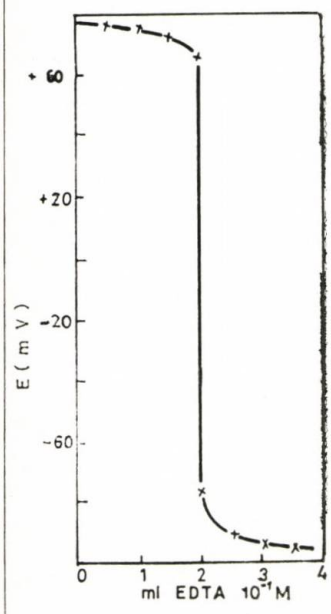


Fig. 6. Titrarea $CuSO_4$ 10^{-2}M (în NH_3 10^{-1}M) cu EDTA 10^{-1}M.

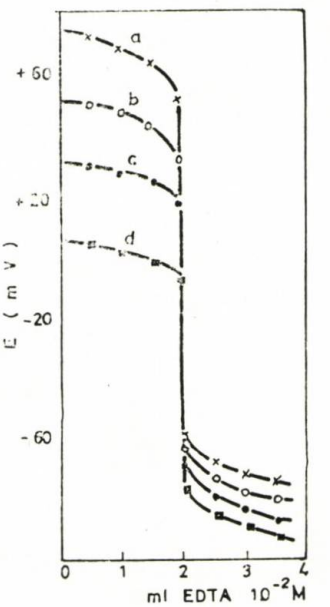


Fig. 7. Titrarea $CuSO_4$ 10^{-3}M (în prezența diferitor concentrații de NH_3) cu EDTA 10^{-2}M *a*—0,05 M NH_3; *b*—0,1 M NH_3; *c*—0,25 M NH_3; *d*—0,5 M NH_3.

folosit electrodul este 1,5—8,0, acesta fiind în funcție de concentrația Cu^{2+} din faza apoasă de măsurat. Electrodul s-a folosit într-o serie de titrări potențiometrice de precipitare și complexare, urmînd ca gama de aplicații să fie extinsă.

Bibliografie

1. Lamm, C. G. și Růžička, J., Anal. Chim. Acta, **53**, 1971, p. 206.
2. Borisov, B. M. și Mashevskii, G. N., Obogashch. Rud., **17**, 1972, p. 46.
3. Savvin, N. I., Shterman, V. S., Gordievskii, A. V. și Syrchenko, A. Ya., Zavod. Lab., **37**, 1971, p. 1025.
4. Hirata, H., Higashiyama, K. și Date, K., Anal. Chim. Acta, **51**, 1970, p. 209.
5. Tóth, K., Ion -Selec. Electrodes, Symp. Oct. 1972 (Budapest) (Pub. 1973), p. 195.
6. Mánek, B., Ion-Selec. Electrodes, Symp. Oct. 1972, Budapest, (Pub. 1973), p. 219.
7. Vsely, J., Grégr. J. și Jindra, J., Patent appl. 4378/69, Czech.
8. Preliminary Instruction Manual for Cupric Selenide Electrode, F 1112Cu, Radiometer A/S, Copanhagen, 1971.
9. Blum, R., Fog, H. M., J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., **34**, 1972, p. 485.
10. Vesely, J., Collect. Czech. Chem. Commun., **36**, 1971, p. 3364.
11. Adametzová, H. și Grégr. J., Chem. Prum., **21**, 1971, p. 506.
12. Adametzová, H. și Semler, M., Chem. Prum., **23**, 1973, p. 418.
13. Normura, T. și Nakagawa, G., Bunseki Kagaku, **20**, 1971, p. 1570.
14. Johansson, G., Talanta, **19**, 1972, p. 1623.
15. Anfält, T. și Jagner, D., Anal. Chim. Acta, **56**, 1971, p. 477.
16. Thompson, H. și Rechnitz, G. A., Chem. Instrum., **4**, 1973. p. 239.
17. Instruction Manual Cupric Ion Electrode 94—29, Orion Inc., Mass., 1968.
18. Beckman Instruction 81826, Selection Cupric Electrode, Fullerton, Calif., 1969.
19. Frant, M. S. și Ross, J. W., Ger. Offen. 1942379, Appl. 6 sept. 1968, p. 21.
20. Dechenaux, V. și Gerbier, G., Fr. 2053662, 21 Mai 1971, Appl. 11 iulie 1969, p. 6.
21. Czaban, J. D. și Rechnitz, G. A., Anal. Chem., **45**, 1973, p. 471.
22. Hansen, E. H., Lamm, C. G. și Růžička, J. Anal. Chim. Acta, **59**, 1972, p. 403.
23. Higashiyama, K. și Hirata, H., Ger. Offen-Patent 2210527 (02Nov.1972).
24. Jasinski, R., Trachtenberg, I. și Rice, G., J. Electrochem. Soc., **121**, 1974, p. 363.
25. Pick, J., Tóth, K. și Pungor, E., Anal. Chim. Acta, **61**, 1972, p. 169.
26. Pick, J., Kem. Kozlem., **39**, 1973, p. 19.
27. Pick, J., Tóth, K. și Pungor, E., Anal. Chim. Acta, **65** 1973, p. 240.
28. Hirata, H. și Date, K., Talanta, **17**, 1970, p. 883.
29. Medisch, J. O., Rev. Quim. Ind. (Rio de Janeiro), **41**, 1972, p. 13.
30. Liberti, A., Ion-Selec. Electrodes, Symp. Oct. 1972 (Budapest) (Pub. 1973), p. 42.
31. Mascini, M. și Liberti, A., Anal. Chim. Acta, **53**, 1971, p. 202.
32. Burdin, A., Mesplede, J. și Porthault, M., C. R. Acad. Sci. Ser. C, **276**, 1973, p. 65.
33. Ross, J. W., Solid-state and Liquid Membrane Ion Selective Electrodes, N.B.S. Spec. Publ. 314 Washington, 1969, p. 57.
34. Ross, J. W., U. S. 3497424, 24 febr. 1970, Appl. 19 martie 1968, p. 4.
35. Smith, M. J. și Manahan, S. E., Anal. Chem., **45**, 1973, p. 836.
36. Jasinski, R., Trachtenberg, I. și Andrychuk, D.,Anal. Chem., **46**, 1974, p. 364.
37. Carlson, R. M. și Kenny, D. R., Instrum. Methods Anal. Soils Plant Tissue, Proc. Symp., 1970 (Pub. 1971), p. 39.
38. Hakoila, E., Anal. Lett., **3**, 1970, p.273.
39. Sucha, L., Suchanek, M. și Urner, Z., Proc. Conf. Appl. Phys. Chem. 2 nd, **1**, 1971, p. 651.
40. Rechnitz, G. A., Analytical Studies on Ion-Selective Electrodes, N.B.S. Spec. Publ. 314, Washington, 1969, p. 313.
41. Rechnitz, G. A. și Lin, Z. F., Anal. Lett., **1**, 1968, p. 23.
42. Wada, H. și Fernando, Q., Anal. Chem., **43**, 1971, p. 751.
43. Hansen, E. H. și Růžicka, J., Talanta, **20**, 1973, p. 1105.
44. Herman, L. F. și Rechnitz, G. A., Anal. Chem., **44**, 1972, p. 1655.
45. Rechnitz, G. A. și Kenny, N. C., Anal. Lett., **3**, 1970, p. 509.
46. Sucha, L. și Suchanek, M., Anal. Lett., **3**, 1970, p. 613.
47. Baumann, E. W. și Walace, R. M., Anal. Chem., **41**, 1969, p. 2072.
48. Ross, J. W. și Frant, M. S., Anal. Chem., **41**, 1969, p. 1900.
49. Rechnitz, G. A. și Kenny, N. C., Anal. Lett., **2**, 1969, p. 395.
50. Blaedel, W. J. și Dinwiddie, D. E., Anal. Chem., **46**, 1974, p. 873.
51. Růžička, J. și Tjell, J. Chr., Patent appl. No. 3789/69, Denmark.
52. Růžička, J. și Tjell, J. Chr., Anal. Chim. Acta, **49**, 1970, p. 346.
53. Růžička, J. și Tjell, J. Chr. Anal. Chim. Acta, **51**, 1970, p. 1.
54. Coșofreț, V. V., Rev. Chim. **25**, nr. 10, 1974, p. 836.
55. Baiulescu, G. E., Coșofreț, V. V. și Cristescu, C. Rev. Chim., **26**, nr. 5, 1975, p. 429.
56. Srinivasan, K. și Rechnitz, G. A. Anal. Chem., **41**, 1969, p. 1203.

* * *

Bibliografie la articolul „Determinarea oxizilor de titan și aluminiu în amestec prin spectrofotometrie de absorbție atomică, folosind flacăra de protoxid de azot-acetilenă", autori: C. Manoliu, B. Tomi și E. Bulac.

1. Nikolaev, G. I., Alescovskii, V. B., Zh. Analit. Khim. **18**, 1967, p. 816.
2. Nikolaev, G. I., Zh. Analit. Khim., **20**, 1965, p. 445.
3. Endo, Y., Ohata, H., Nakahara, Y., Bunseki, Kagaku, **16**, 1967, p. 364.
4. Capacho-Delgado, L., Manning, D. C., Analyt, **92**, 1967, p. 553.
5. Hartley E. R., Inglis, A. S., Analyst, **92**, 1967, p. 622.
6. Kniseley, R. N., D'Silva A. P., Fassel, V. A., Anal. Chem., **35**, 1963, p. 910.
7. Willis, J. B., Nature, **207**, 1965, p. 715.
8. Kirkbright, G. F., Peters, M. K., West, T. S., Talanta, **14**, 1967, p. 789.
9. Slavis, W., Manning, D. C., Anal. Chem. **35**, p. 1963, 253.
10. Fassel, V. A., Mossotti, V. G., Anal. Chem., **35**, 1963, p. 253.
11. Dowling, F. B., Chakrabarti, C. L., Lyles, G. R., Anal. Chim. Acta, **28**, 1963, p. 392.
12. Chakrabarti, C. L., Lyles, G. R., Dowling, F. B., Anal. Chim. Acta, **29**, 1963, p. 489.
13. Amos, M. D., Thomas, P. E., Anal. Chim. Acta, **32**, 1965, 139.
14. Friend, K. E., Diefenderfer, A. J., Anal. Chim. **38**, p. 1966, p. 1967.
15. Bowman, J. A., Willis, J. B., Anal. Chem. **39**, 1967, p. 1210.
16. Dininn, J. T., Anal. Chim. **39**, 1967, p. 1491.
17. Jaworowschi, R. J., Weberling, R. P., Bracco, D. J., Anal. Chim. Acta, **37**, 1967, p. 284.
18. Ramakrishna, T. V., West, P. W., Robinson, J. W., Anal. Chim. Acta, **39**, 1967, p. 81.

cronică

Tîrgul internațional de la Leipzig
31 august—7 septembrie, 1975

Anul acesta, ca în fiecare an, Tîrgul de la Leipzig, și-a desfășurat activitatea sub același tradițional motto „Pentru comerț mondial și progres tehnic". Ampla participare a celor 6 000 de intreprinderi din 50 de țări ale lumii, care au expus pe o suprafață de 271 000 m^2, în standuri descoperite și în hale organizate atît în incinta complexului, cît și în afara lui, a marcat caracterul internațional al acestei manifestări și eforturile susținute depuse de expozanții și specialiștii din țările participante în slujba propagării unui comerț pașnic între toate statele din lume.

Cu acest prilej, parteneri antrenați într-o activitate competitivă de pe poziții de egalitate, numeroși specialiști și personalități de seamă din domeniile economic, comercial, științific și tehnic au militat pentru întărirea relațiilor reciproce comerciale și economice dintre țările socialiste, țările în curs de dezvoltare și cele capitaliste, pentru relații ce conduc permanent la întărirea păcii și securității în Europa și în întreaga lume și pentru accelerarea ritmului de creștere economică și progres social, în final pentru bunăstarea tuturor popoarelor.

Tîrgul a prilejuit apropierea între popoare și promovarea colaborării pe plan mondial, reflectînd forța superioară a omului asupra naturii și a tehnicii, exprimarea celor mai noi idei, forme și metode. Toate străduințele Tîrgului au fost încununate de succese remarcabile exprimate prin numeroasele medalii decernate cu acest prilej, prin etalarea unei palete variate de produse, prin multitudinea de noutăți și de sortimente extrem de diversificate din domeniile de bază ale vieții tehnico-economice.

Ca o caracteristică a acestui Tîrg s-a remarcat prezentarea exponatelor pe cinci grupe de specialitate, ceea ce reprezintă o formă nouă de organizare și care s-a dovedit eficace în desfășurarea activităților. Exponatele din grupa „Materii prime pentru fibre chimice" organizată pentru prima dată au oferit posibilitatea unei informări asupra celor mai noi sortimente și a tendințelor actuale în fabricarea acestor fibre, care prezintă caracteristici superioare de folosire și multe posibilități de înlocuire a altor materiale tradiționale. În cadrul acestui grup au participat 19 țări, printre care R.D. Germană, R.S. România, R.S. Cehoslovacă, R.P. Ungară, R.S.F. Iugoslavia, Belgia, R.F. Germania, Anglia etc., care au prezentat cu precădere fibre poliesterice, poliamidice, acrilice, vîscoză și coloranți, fibre și țesături pe bază de acetat și poliester texturat.

Grupul „Produse agrochimice" de asemenea existent prima dată la Tîrg, destinat întregii economii agricole, legumicole, și forestiere a avut în centrul atenției ierbicidele, insecticidele, biostimulatorii, îngrășămintele pe baza de azot și fosfor, îngrășămintele complexe și mixte, ureea furajeră etc. Printre alte țări care au expus în cadrul acestui grup s-a numărat și țara noastră.

În cadrul grupului „Mașini de prelucrare a materialelor plastice"', organizat pentru a patra oară la acest Tîrg, au fost etalate cele mai moderne mașini de prelucrare a materialelor plastice și elastoplastice și a cauciucului. Ponderea ofertei au constituit-o mașinile de turnare prin injecție, mașinile și liniile de extrudere, valțurile etc.

Pentru a treia oară a fost organizat grupul „Tehnica textilă în plin progres", care a prezentat, în special, tehnologii începînd cu formarea fibrelor pînă la tehnica confecțiilor. De asemenea, unul dintre cele mai mari grupuri a fost cel destinat confecțiilor de îmbrăcăminte.

Industria chimică a fost unul dintre sectoarele cele mai mari și mai bine reprezentat în cadrul Tîrgului prin participarea a 20 de țări din întreaga lume, care au expus pe o suprafață de 18 000 m^2. Țara noastră, prin reprezentanți din 16 întreprinderi de comerț exterior din diferite domenii au desfășurat o activitate prodigioasă. Chimia românească și-a expus oferta prin intermediul a trei întreprinderi de comerț exterior, prezentînd numeroase produse noi și perfecționări. „Chimimportexport" a expus produse organice și anorganice, lacuri, vopsele, materiale plastice de bază și cauciuc sintetic, antidăunători, produse farmaceutice și cosmetice. La standul „Danubiana" s-au evidențiat în mod deosebit anvelopele, materialele plastice prelucrate, fibrele chimice, fibrele din Melana și Terom, plăcile din PVC, benzile transportoare, diferite folii, recipiente din polietilenă, uree, și îngrășăminte. Întreprinderea „Petrolexport" a expus uleiuri minerale, păcură, gazolină, uleiuri farmaceutice și vaseline, produse care s-au bucurat de aprecierea specialiștilor. Printre alte întreprinderi românești reprezentate la Tîrgul de la Leipzig, au fost „Autodacia" din Brașov, care a primit Medalia de Aur a Tîrgului pentru automobilul Dacia 1301, „Tehnoforest", „Tehnoexport", „Ilexim" etc. Bunurile larg consum și de artizanat, diferitele aparate și alte produse expuse în cadrul standului „Interscola" au fost demne de aprecierile specialiștilor și ale vizitatorilor.

Întreprinderea Chemie-Export-Import, a oferit posibilitatea creării unei imagini cuprinzătoare asupra industriei chimice din R.D. Germană, în special prin prezentarea produselor unităților care s-au impus pe plan internațional: uzinele VEB-Leuna „Walter Ulbricht" a etalat o gamă variată de exponate, de la amoniac pentru agricultură, sau caprolactamă, pînă la catalizatori pentru procese chimice, rășini și materii prime pentru industria farmaceutică; uzinele chimice VEB-Buna au oferit, în standuri bogat amenajate, cauciuc sintetic, polietilenă de joasă presiune, solvenți, poliacrilați, polivinilacetat pentru căptușeli și acoperiri de suprafețe, auxiliari pentru vopsele, lianți; combinatul chimic VEB-Bitterfeld a expus produse chimice organice de bază și anorganice, coloranți, catalizatori, evidențiindu-se Vanadin DS1 și Wofatit OK80, tehnologii pentru obținerea produselor spongioase din PVC, ierbicide, etc.; combinatul petrochimic VEB-Schwedt a prezentat o bogată producție de drojdii furajere, distilate din petrol, materii prime pentru poliesteri, lubrifianți, tananți; VVB Plast- und Elastverarbeitung, Berlin, profilat pe fabricarea produselor din materiale plastice, elastoplastice și din azbest, anvelopelor și benzilor transportoare, materialelor rezistente la frecare și de etanșare, toate purtînd denumirea „Pneumat", s-a dovedit un expozant de seamă.

Cel mai mare expozant din cadrul țărilor socialiste a fost U.R.S.S., care a organizat un pavilion colectiv pe o întindere de 9 000 m^2, unde 23 de întreprinderi de comerț exterior au oferit peste 7 000 de exponate. În domeniul chimiei au fost prezentate substanțe chimice de bază, lianți organici și anorganici, produse agrochimice, lacuri, vopsele, produse ale chimiei ușoare și de asemenea echipamente pentru industria chimică și industria de prelucrare a petrolului. Dintre celelalte țări socialiste, care au expus numeroase produse pe grupuri de specialitate și în standuri pe țări, R.P. Polonă a oferit lacuri, coloranți, produse din cauciuc, produse agrochimice; R.S. Cehoslovacă a prezentat materiale plastice, rășini sintetice, auxiliari pentru cauciuc, PVC, polietilenă; R.S.F. Iugoslavia a expus îngrășăminte, fibre chimice, benzi transportoare; R.P. Bulgaria. a prezentat produse organice și anorganice, materiale plastice, produse finite și semiproduse petrochimice, ofertele acestor țări fiind prezentate prin întreprinderile respective de comerț exterior.

Dintre țările în curs de dezvoltare prezente India, a deținut cea mai mare pondere în ceea ce privește suprafețele expoziționale, sectorul chimiei fiind reprezentat prin produse ale industriei chimice ușoare. De asemenea, au mai participat la standuri organizate pe țări Nigeria, Maroc, Siria, Iran, Ecuador etc.

1500 de reprezentanți ai unor mari concerne și întreprinderi de stat din 26 de țări capitaliste, au prezentat un mare volum de produse. Anglia s-a impus cu mașinile de prelucrat materiale plastice: din Italia, firma Montedison,

a expus în mod special produse farmaceutice şi medicamentoase iar la standul organizat de Monsanto a atras atenţia în mod special covorul din PVC pentru stadioane; Suedia a prezentat produse petrochimice, farmaceutice şi medicamente; Franţa a trimis spre ofertă produse cosmetice, şi de parfumerie, petrochimice şi fitofarmaceutice. Renumitele firme din Japonia, Toyo Eng. Corp. şi Mitsubishi Corp., au expus noi tehnologii şi instalaţii pentru chimie. R.F. Germania a deţinut ponderea în prezentarea materiilor prime pentru chimie, fibre chimice, produse agrochimice, maşinile de prelucrare a materialelor plastice. O gamă largă de produse au mai prezentat Belgia, Danemarca, Finlanda, Olanda, Austria, S.U.A., Canada etc.

Paralel cu activitatea expoziţională, programul Tîrgului a cuprins şi manifestări tehnico-ştiinţifice, care s-au concretizat prin 2 simpozioane internaţionale şi 80 de conferinţe de specialitate susţinute de specialişti din 11 ţări. Seria de conferinţe cu tema ,,Metode agrochimice'' a prilejuit o informare largă asupra produselor şi metodelor folosite în vederea creşterii producţiei agricole. Deosebit de apreciat a fost simpozionul cu tema ,,Metode şi rezultate în dezvoltarea şi folosirea catalizatorilor tehnici''. Un număr important de participanţi au audiat seriile de conferinţe cu tema ,,Maşini de prelucrare a materialelor plastice''. ,,Producţia şi utilizarea fibrelor chimice'' şi ,,Instalaţii chimice'', susţinute de specialişti de renume din domeniile respective. Alte conferinţe care s-au bucurat de o largă participare au fost cele care au tratat teme din domeniul purificării apelor reziduale.

Programul bogat şi variat a acordat atenţie şi cărţii. Sub deviza ,,Literatura tehnică pentru cercetare, învăţămînt şi practică'' au fost prezentate cele mai interesante cărţi apărute pe cele 5 continente.

Un serviciu informaţional foarte bine organizat, a furnizat zilnic date privind diverse domenii, înlesnind totodată un bogat schimb de informaţii.

Această manifestare internaţională a prilejuit cunoaşterea ultimelor cuceriri tehnico-ştiinţifice pe plan mondial, a diverselor metode şi soluţii de raţionalizare. Contribuţia adusă de toţi cei care au participat la Tîrg a avut un rol important în îndeplinirea mesajului expoziţiei şi anume dezvoltarea pe mai departe a relaţiilor reciproc avantajoase dintre ţările cu sisteme economico-sociale diferite.

Simpozion de chimie—petrochimie

În zilele de 3 şi 4 noiembrie 1975, Ambasada Statelor Unite ale Americii a organizat la sediul Bibliotecii americane din Bucureşti un simpozion pe teme de chimie-petrochimie.

La deschidere au luat cuvîntul Richard N. Viets, însărcinatul cu afaceri ad-interim al Statelor Unite în ţara noastră şi Gh. Caranfil, adjunct al ministrului industriei chimice.

R. N. Viets a vorbit despre dezvoltarea relaţiilor şi a schimburilor în domeniul ştiinţei şi tehnicii între SUA şi ţara noastră.

Gh. Caranfil a arătat că schimburile de delegaţi dintre cele două ţări, şi organizarea de manifestări tehnico-ştiinţifice duc la cunoaşterea directă a tehnologiilor din S.U.A., de care va beneficia şi ţara noastră, în dezvoltarea sa ascendentă.

Lucrările simpozionului au fost urmărite de un mare număr de specialişti din Ministerul Industriei Chimice, centrale industriale, institute şi centre de cercetare, institute de proiectare, unităţi de exploatare şi cadre din învăţămîntul superior.

Simpozionul a fost condus de Thomas C. Ponder, editorul cunoscutei reviste de prelucrare a ţiţeiului şi petrochimie ,,Hydrocarbon Processing''.

S-au prezentat următoarele referate:

Vaselias H. Thomas, vicepreşedinte al firmei ,,Electrode Corporation'', subsidiară a Companiei ,,Diamond Schamrock Corporation'' a susţinut referatul ,,Tehnologii avansate în producţia clorului'', în care au fost prezentate realizările recente în construcţia celulelor cu diafragmă, care au început să înlocuiască celulele cu anozi dimensionali stabili. Recent s-a introdus o inovaţie prin care stabilitatea dimensională şi caracteristicile superioare de funcţionare a celulelor cu diafragmă au fost optimizate. Această noutate se referă la un anod cu eclator autoajustabil, care controlează spaţiul anod-catod, permiţînd obţinerea de randamente mari. Totodată firma a elaborat şi a introdus pe scară largă un nou concept privind partea de catod-diafragmă din celula de electroliză. Noul sistem prezintă avantajul unui consum redus de energie, cu obţinerea concomitentă de randamente superioare.

K. W. Rockett, director adjunct pentru marketing de la ,,Universal Oil Products'' — secţia Procese, a susţinut referatul ,,Optimizarea unui complex de substanţe aromatice'', în care s-a ocupat de obţinerea hidrocarburilor aromate uşoare — benzen şi xileni. O evaluare raţională s-a efectuat pe baza unei scheme pentru obţinerea coordonată a benzenului, orto- şi para-xilenului din benzină. Optimizarea realizată în cadrul acestei scheme se verifică în funcţie de diferitele preţuri fluctuante de pe piaţă.

Au fost prezentate procesele care concură la realizarea acestei optimizări (reformarea catalitică, extracţia aromatelor, hidrodezalchilarea, separarea para-xilenului şi izomerizarea xilenilor) şi unele date asupra interrelaţiilor, care exercită o influenţă asupra rentabilităţii.

Alex. G. Edeleanu, de la Compania de cercetare ,,Chevron'', subsidiară a Companiei ,,Standard Oil'' din California, a făcut o expunere referitoare la ,,Producerea hidrocarburilor aromatice prin reinformare la presiune joasă''. Hidrocarburile aromatice sînt materii prime petrochimice obţinute prin reformarea catalitică a benzinelor. În cazul catalizatorilor convenţionali de platină pe suport de alumină, se cunoaşte din practică, că aceştia pe măsura dezactivării, duc la diminuarea randamentelor de aromatice şi hidrogen. De asemenea, relaţia dintre hidrocracare şi reacţia de aromatizare creşte pe măsura formării cocsului pe catalizator. Catalizatorul bimetalic reniu-platină, pus la punct de ,,Chevron'', lucrează la presiuni mai scăzute decît catalizatorul de platină singur. Reniul din catalizator scade depunerea de cocs menţinînd activitatea catalizatorului un timp mai îndelungat decît în cazul catalizatorilor convenţionali. În cazul catalizatorului bimetalic, productivitatea în aromate şi hidrogen este mai mare datorită unei bune selectivităţi şi stabilităţi. S-au prezentat condiţiile de lucru şi calitatea materiilor prime supuse reformării.

Theodore M. Vial, conducătorul secţiei de cercetare în domeniul elastomerilor şi cauciucului de la Compania ,,American Cyanamid'', a prezentat referatul ,,Elastomeri poliacrilici pentru motoare şi alte aplicaţii la temperatură înaltă'' în care a arătat că dezvoltarea motoarelor auto şi a altor tipuri a impus utilizarea unor elastomeri pentru etanşare, şi a unor repere funcţionînd în medii de apă şi ulei, la temperaturi înalte. Aceşti elastomeri sînt indicaţi pentru condiţii severe de lucru şi înlocuiesc tot mai mult cauciucul nitrilic.

Pentru prelucrarea acestui tip nou de elastomeri se folosesc comonomeri, care conferă proprietăţi speciale, făcînd posibilă utilizarea în domenii de temperatură cuprinse între —40 şi circa 200°C, cît şi sisteme noi de vulcanizare (compuşi cu sulf şi săruri de sodiu ale acizilor graşi).

T. C. Ponder, în încheiere, a mulţumit participanţilor la lucrările simpozionului şi reprezentanţilor firmelor care au prezentat referate.

Gh. Deixner, director adjunct în Ministerul Industriei Chimice, a mulţumit în numele conducerii ministerului şi al celor prezenţi, organizatorilor, precum şi celor ce şi-au adus contribuţia la realizarea simpozionului.

Această manifestare s-a desfăşurat într-o atmosferă cordială, discuţiile purtate au fost utile şi au dus la cunoaşterea unor realizări tehnologice noi din SUA.

* * *

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Tendințe în producția mondială de antidăunători

Pe baza unor anchete recente s-a desprins concluzia că numărul întreprinderilor producătoare de antidăunători va scădea în următorii ani în țările capitaliste, datorită faptului că întreprinderile mici nu mai pot face față cheltuielilor uriașe pe care le implică lansarea pe piață a unor produse noi.
Conform unor estimații efectuate de experții britanici în domeniul antidăunătorilor, volumul mondial al vînzărilor acestora a atins în anul 1974 1,7 miliarde t, principalele grupe de produse fiind: ierbicidele, insecticidele, fungicidele și regulatorii de creștere a plantelor.

Tabelul 1

Compania	Volumul vînzărilor	Profilul	Produsele
Bayer	387	insecticide și noi ierbicide, 90% pentru export	Gusathion-insecticid Metasystox-insecticid Tribunil-ierbicid Bidisin-ierbicid
Ciba-Geigy	377	ierbicide; insecticide pentru bumbac pentru S.U.A.	Atrazin-ierbicid Simazin-ierbicid Phosphamidon-insecticid Galecron-insecticid
Royal Dutch Shell	135	insecticide și noi ierbicide	Dieldrin-insecticid Azodrin-insecticid Suffix-ierbicid Bladex-ierbicid
ICI	110	ierbicide și noi fungicide și insecticide 70% pentru export	Gramoxone-ierbicid Reglone-ierbicid Milstem-fungicid Pirimor-insecticid
BASF	95	ierbicide și fungicide pentru Europa	Pyramin-ierbicid Calixin-fungicid

Dintre aceste grupe, primul loc îl ocupă ierbicidele — al căror volum de vînzări a atins pe plan mondial valoarea de 650 mil. lire, marcînd o creștere de 15% față de anul 1973. În ceea ce privește insecticidele, volumul de vînzări a atins anul trecut 400 mil. lire, care reprezintă o creștere de 3% față de anul 1973.
În ceea ce privește regulatorii de creștere a plantelor, valoarea vînzărilor pe plan mondial pentru anul 1974 este estimată la numai 100 mil. lire, marcînd o creștere de 12% în raport cu anul 1973.
Pe baza aprecierilor făcute de aceiași experți, volumul total al vînzărilor de antidăunători pe plan mondial este repartizat astfel: în S.U.A. circa 45 %, în țările vest-europene 25%, în Japonia 8%, iar în restul lumii 22%. Pe grupe de produse situația nu este aceeași. Astfel, ierbicidele se utilizează, în principal, în țările dezvoltate, unde sînt asigurate mijloacele pentru aplicarea produselor în terenurile cultivate, insecticidele și fungicidele se folosesc în special în țările ale căror condiții climatice favorizează dezvoltarea rapidă a unor insecte dăunătoare, regulatorii de creștere a plantelor sînt utilizați, mai ales, în țările a căror agricultură se află într-un stadiu avansat din punct de vedere tehnico-științific.

În țările capitaliste există în prezent peste 40 de companii producătoare de antidăunători, dintre acestea numai 10 produc peste două treimi din întreaga producție, iar numai cinci țări europene produc jumătate din producția de antidăunători a țărilor capitaliste. Pe primele locuri sînt companiile Bayer și Ciba-Geigy, al căror volum anual de vînzări reprezintă peste 40% din volumul mondial. Primele cinci companii mari producătoare de antidăunători (tabelul 1) sînt în același timp și mari producătoare de substanțe medicamentoase, datorită faptului că sinteza și tehnologia antidăunătorilor sînt apropiate de cele ale medicamentelor și că cercetările axate pe toxicitate și pe efectul lor asupra mediului sînt asemănătoare. O altă caracteristică care a dus la profilarea companiilor de medicamente și pe producția de antidăunători este faptul că volumul producției fiecărui produs în parte nu depășește în medie 1 000 t/an substanță activă. În tabelul 1 se indică principalele produse ale acestor firme și valoarea vînzărilor din anul 1974 (mil. lire.)

Chemical Age nr. 2921/75

Tendințe în producția și consumul de plastifianți în țările vest-europene

Capacitățile de producție de plastifianți din țările vest-europene reprezintă circa 1,5 mil. t, din care circa 80% ftalați. Întrucît în ultimii ani aceste capacități au avut un grad de utilizare relativ redus, se apreciază că în viitor actualele capacități vor fi integral utilizate și se vor crea noi capacități suplimentare. Astfel, la nivelul anului 1978, după unii experți se estimează o capacitate totală de producție a țărilor vest-europene de 1.340.000 t/an plastifianți pe bază de ftalați, iar după alții de 1 580.000 t/an. În prezent, din totalul capacităților de producție de plastifianți circa 40% le deține R. F. Germania, ceilalți producători principali vest-europeni fiind Italia, Franța și Anglia, țări ce produc împreună circa 80% din producția totală de plastifianți din Europa de vest. Repartizată pe țări, dinamica capacităților de producție de plastifianții de tip ftalați în perioada 1968—1975, exprimată în mii t, este dată în tabelul 1.

Tabelul 1

Țara	1968	1970	1972	1975
Belgia	—	42	55	500
R. F. Germania	250	360	450	485
Franța	100	150	200	300
Anglia	—	135	165	185
Norvegia și Suedia	—	40	50	50
Spania	—	52	75	80
Alte țări vest-europene	—	70	70	70

În afara plastifianților de tip ftalați, în ultimul timp cîștigă din ce în ce mai mult teren plastifianții pe bază de acizi dicarboxilici alifatici, plastifianții pe bază de acizi grași, precum și cei epoxidici.
În ultimii ani, datorită concurenței și gradului redus de utilizare a capacităților de producție, s-a manifestat tendința de concentrare a producției la un număr cît mai redus de producători, cu preponderență la marile concerne petrochimice, care produc și materiile prime de bază (anhidrida ftalică și oxoalcoolii).

Astfel, în Anglia, principalul producător de plastifianți este grupul British Petroleum, care deține rafinării și instalații petrochimice aferente ce oferă materiile prime necesare.
Producția de plastifianți a țărilor vest-europene în anul 1972 a atins 950 000 t, din care producția de ftalați a reprezentat aproximativ 85%. În special s-au produs plastifianți cu greutăți moleculare cît mai mari.
Pe țări, dinamica producției de ftalați, exprimată în mii t, este dată în tabelul 2.

Tabelul 2

Țara	1965	1975
R. F. Germania	137	480—500
Franța	54	170—180
Italia	80	150
Anglia	81	110
Alte țări vest-europene	83	260—280
Total	435	1170—1220

Dinamica producției de plastifianți în procente din totalul producției de ftalați în perioada 1972—1980, în țările vest-europene, este dată în tabelul 3.

Tabelul 3

Tipul plastifiantului	1972	1975	1980
Dioctilftalat	55,3	56—57	58—60
Diizooctilftalat	10,0	8—9	—
Dimetilftalat și diizobutilftalat	10,2	8,5—9	15
Ftalați C_7—C_{13}	5	6	8
Alți ftalați (dimetilftalat dietilftalat etc.)	19,5	19	17
Total	100%	100%	100%

Plastifianții constituie un produs de comerț exterior, întrucît numeroase țări producătoare de policlorură de vinil sau care prelucrează acest polimer nu dețin o producție proprie de plastifianți, dioctilftalatul fiind inclus pe lista principalelor produse chimice exportate de către țările vest-europene.

În perspectivă se apreciază că actualele țări importatoare își vor dezvolta capacități proprii de producție a plastifiantelor, astfel încît exportul din țările vest-europene nu va manifesta o tendință de creștere. Consumul propriu de esteri ftalici în perioada 1970—1980 al țărilor vest-europene, exprimat în mii t și corelat cu capacitățile de prelucrare a policlorurii de vinil, este dat în tabelul 4.

Tabelul 4

Țara	1970	1975	1980
Belgia	23—24	32	*
R. F. Germania	170	240	350
Franța	96	135—140	220
Anglia	100	115—120	150
Italia	116	190	240
Olanda	16—18	25	35
Suedia și Norvegia	41—43	65—70	*
Austria	23—24	32	*
Spania	28	80—85	100

* La aceste țări nu s-au făcut încă estimări

Din consumul total de plastifianți al țărilor vest-europene, în tabelul 5 se indică ponderea consumului fiecărei țări.

Tabelul 5

Țara	1970	1975	1980
R. F. Germania	26,8 (36)	25—26 (33) 13,5—14,5 (20)	26—28 16,5—17,5
Franța	15,1 (15)	12—12,5 (12)	11—12
Anglia	15,6 (13,5)	19—20 (16,5)	18,5—19,5
Italia	16,4 (16)		
Celelalte țări vest-europene	24,1 (19,5)	25,5—27 (18,5)	23—28

Cifrele din paranteză indică în procente ponderea capacităților de producție instalate din totalul capacităților de producție existent în țările vest-europene.

Odată cu dezvoltarea industriei petrochimice în viitorii 10—15 ani, se estimează că se vor crea condiții corespunzătoare dezvoltării industriei de polimeri, care vor antrena la rîndul lor un consum sporit de plastifianți.

Chem. ind. 7/1975

• tehnico-științifice

Fabricarea acidului fosforic din roci fosfatice inferioare

Institutul de cercetări NUNIF din Uniunea Sovietică a elaborat un nou procedeu de purificare a acidului fosforic, care permite obținerea unui produs corespunzător utilizărilor ulterioare pornind de la o rocă fosfatică de calitate inferioară. Metoda se aplică, în special, în cazul rocii fosfatice de Karatau, care în mod obișnuit nu poate fi folosită datorită conținutului său ridicat de MgO. Noutatea metodei constă în faptul că permite reducerea conținutului în MgO al acidului fosforic cu 30—40% ajungînd la 2—3%, valoare considerată ca acceptabilă, pentru utilizările ulterioare ale acestuia. Depozitul de apatită de Karatau, care reprezintă circa un sfert din rezervele de rocă fosfatică ale Uniunii Sovietice, este evaluat la 10 mil t P_2O_5, dar utilizarea acesteia ridică multe probleme datorită calității ei inferioare, și anume conținut scăzut în P_2O_5 și ridicat în MgO și CO_2.
Noul procedeu de purificare chimică, aplicabil atît rocii de Karatau, cît și celei de Kîngisepp, constă în separarea parțială a magneziului dizolvat în acidul fosforic prin precipitare cu fluorosilicat de amoniu. Fluorosilicatul de magneziu format se separă și poate constitui o sursă de materie primă pentru fabricarea acidului fluorhidric. Această cale de purificare se poate aplica acidului fosforic de cale umedă obținut după metoda cu dihidrat sau semihidrat. S-a constatat că magneziul solubilizat din roca fosfatică în acid îl face pe acesta din urmă necorespunzător pentru fabricarea superfosfatului triplu. De aseme-

nea, s-a constatat că în cazul utilizării sale la obținerea amofosului, conținutul P_2O_5 solubil în apă al îngrășămîntului scade cu 15—20%.
Procedeul pus la punct constă în tratarea, sub agitare, a acidului fosforic ce conține 40—43% P_2O_5 cu o soluție de fluorosilicat de amoniu 10%. Fluorosilicatul de magneziu format se precipită sub formă de particule mari, care se filtrează bine, conform ecuației:

$$Mg^{2+} + 2H_3PO_4^- + (NH_4)_2SiF_6 +$$
$$+ 6H_2O = MgSiF_6 \cdot 6H_2O + 2NH_4H_2PO_4$$

Precipitatul de fluorosilicat de magneziu hexahidratat, după filtrare și spălare, se calcinează circa 2 h la 150—200°C cînd se descompune în proporție de 94—95% în fluorură de magneziu și tetrafluorură de siliciu. Aceasta din urmă se absoarbe în apă și se recirculă în proces, în timp ce fluorura de magneziu constituie o materie primă pentru fabricarea acidului fluorhidric anhidru.
ECN 25 iulie 1975 p. 31.

Procedeu îmbunătățit de fabricare a stirenului

Tehnologia fabricării stirenului din benzen este, în general, simplă, dar ridică probleme de proiectare greu de soluționat, în special în cazul instalațiilor mari. Societatea franceză CdF Chemie în colaborare cu Tehnip au adus procedeului îmbunătățiri importante, în vederea rezolvării acestor dificultăți.
În secția de alchilare, unde are loc etilarea benzenului în prezența clorurii de aluminiu și a clorurii de etil ca promotor, dificultatea principală o constituie aciditatea mare a catalizatorului complex utilizat în reacție. Pentru a se înlătura acest inconvenient, s-a dat o atenție deosebită proiectării fazei de uscare a reactanților în vederea obținerii unui mediu de reacție cît mai anhidru posibil. Printr-o agitare eficientă se realizează o omogenizare perfectă a reactanților, fapt care permite punerea la punct a unui sistem automat de control al nivelului de lichid din reactoare, precum și al activității și concentrației catalizatorului complex. În consecință, consumul de catalizator și cantitatea de gudron format sînt menținute scăzute sub 3 kg/t etilbenzen, respectiv 10 kg/t. Produsul de reacție conține 45% etilbenzen. Pentru a se mări rezistența la coroziune a echipamentului folosit la faza de reacție, reactoarele și decantoarele sînt placate cu grafit și Hastelloy B. De asemenea, s-a insistat asupra necesității unei bune spălări a produsului de alchilare, în vederea îndepărtării complete a clorului din etilbenzen, avînd ca urmare protejarea și prelungirea vieții catalizatorului de la faza de dehidrogenare. Reacția de dehidrogenare se realizează în două reactoare cu strat fix, la presiune scăzută, folosind un catalizator pe bază de oxid de fier și în prezență de vapori supraîncălziți. În aceste condiții, gradul de conversie al etilbenzenului depășește 55%.
Pentru a se evita polimerizarea stirenului în timpul operației de distilare ce se realizează în două coloane, din care una lucrează sub vacuum și alta la presiune atmosferică, conductele sînt astfel proiectate încît să se poată injecta un inhibitor, iar vitezele de curgere să fie cît mai mari. Consumurile specifice pentru o tonă stiren obținut după procedeul CdF Chemie — Tehnip sînt următoarele:

— Benzen 100%	0,830 t
— Etilenă	0,305 t
— Toluen (produs)	0,066 t
— Vapori saturați 10 bars)	2,90 t
— Vapori saturați 2 bars	0,96 t
— Energie electrică	120 kwh
— Apă de răcire	119 m³
— Combustibil	$1{,}75 \cdot 10^6$ kcal.

ECN, 2 mai 1975, p. 39.

Randamente ridicate pentru procedeul Aromising

Institute Français du Petrole (I F P) a pus la punct un procedeu propriu, denumit Aromising, de fabricare a aromatelor din produse nafta. Aceasta se deosebește de cele obișnuite de reformare catalitică prin faptul că poate fi dirijat astfel încît să se obțină produsele aromate dorite, care apoi se separă între ele printr-o simplă distilare.
Datorită condițiilor stricte de operare, precum și noului catalizator multimetalic, se obțin randamente mari, iar parafinele reziduale grele sînt hidrocracate în hidrocarburi ușoare, care se separă prin distilare extractivă.
Caracteristica procesului o constituie circulația continuă, într-un curent de azot, a catalizatorului între reactor și secția de reactivare.
Fazele principale ale procedeului Aromising, care se desfășoară la 520—580 °C și 7—15 kg/cm², sînt următoarele:
— dehidrogenarea naftenelor la aromate;
— dehidrociclizarea parafinelor la aromate;
— hidrocracarea, care transformă parafinele C_6 — C_9 în hidrocarburi ușoare, de preferat C_3 — C_4;
— hidrodealchilarea, care are un efect important asupra proporției între aromate.
Puritatea produselor aromate obținute este suficientă pentru fabricarea caprolactamei din benzen și a poliesterilor sau anhidridei ftalice din xilen.
ECN, 2 mai 1975, p. 39.

Evitarea depunerilor în scruberele de gaze

Modificînd chimismul spălătoarelor în care se recuperează SO_2 din gazele reziduale, societatea M. W. Kellog a reușit să evite încrustarea acestora. Astfel, a fost posibilă aplicarea cu succes pe scară industrială a procedeului umed de recuperare a SO_2 — utilizînd oxid de calciu / carbonat de calciu.
Procedeul Kellog de spălare a bioxidului de sulf se bazează pe o modificare adusă compoziției soluției de spălare, în sensul că se folosește o suspensie de var mult mai reactivă decît cea obținută în mod obișnuit.
Aceasta constă în adăugarea în soluția de spălare a unei cantități mari de sulfat solubil, de preferat sulfat de magneziu. Se poate folosi și oxidul de magneziu, întrucît sulfatul de magneziu se formează rapid *în situ*.
Menținînd o concentrație ridicată în sulfat a soluției de spălare, crește considerabil capacitatea de recuperare a bioxidului de sulf din gaze, fără să fie necesară dizolvarea varului în scruberul propriu-zis. Aceasta se realizează într-un rezervor exterior, unde condițiile de lucru pot fi mult mai bine controlate. Datele experimentale obținute au arătat că în cazul acestui procedeu circa 90% din cantitatea de var necesar se dizolvă în rezervorul de suspensie și numai 10% în scruber. Nu este complet elucidat modul cum crește eficiența spălării cu suspensie de var în prezența sulfatului solubil.
Conform explicațiilor date de Kellog, rolul sulfatului de magneziu ar consta în a fixa echilibrul dintre sulfații și sulfiții dizolvați în prezența sulfatului și sulfitului de calciu solizi.
Cîteva dintre reacțiile care au loc în scruber sînt:

$$MgSO_3^0 + H_2O + SO_2 \rightarrow Mg^{2+} + {}_2HSO_3^-$$
$$2\ HSO_3^- + CaCO_3 \rightarrow 2\ SO_3^{2-} + Ca^{2+} + H_2O + CO_2$$
$$Mg^{2+} + SO_3^{2-} \rightarrow MgSO_3^0$$
$$SO_3^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaSO_3\ (s)$$
$$SO_3^{2-} + 1/2O_2 \rightarrow SO_4^{2-}$$
$$SO_4^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaSO_4\ (s)$$

Chem. Eng. News, 12 mai 1975, p. 20.

Prima termocentrală care folosește energie solară

Patru firme americane au proiectat pentru Energy Research and Development Administration, prima termocentrală care va folosi energia solară. Valoarea proiectului este de 8 mil. dolari.
Firma Boeing a proiectat colectorul solar, iar alte trei firme, printre care și Donnell Douglas Astronautics, uzina propriu-zisă, care se va construi în următorii cinci ani și va fi amplasată în sud-vestul Statelor Unite.
CEN, 18 iunie 1975, p. 20.

Instalație de desalinare a apei

La Fountain Valley — California, a intrat în funcțiune prima instalație experimentală de proporții mari pentru desalinarea apei, care prelucrează zilnic

circa 11 500 m^3. Datele obținute pe o perioadă de un an vor servi la proiectarea și montarea unei fabrici de cinci ori mai mari, care face parte din programul de gospodărire a apei al Societății Orange County Water District.
Procedeul aplicat este o combinație între evaporarea în tub vertical și distilarea în trepte cu detentă.

Noi reglementări privind prevenirea intoxicării cu clorură de vinil monomer

Problema concentrației maxime de clorură de vinil în atmosferă a fost dezbătută în numeroase țări întrucît au apărut accidente provocate de inhalarea acestui produs. În urma cercetărilor efectuate s-au emis noi acte normative în majoritatea țărilor care dețin importante capacități de producție de monomer și polimer. Ceea ce este curios este faptul că dozele maxime de monomer admise în atmosfera zonei de lucru nu sînt unice în aceste acte normative, ele variind de la o țară la alta în limite destul de largi. Oricum, în comparație cu vechile limite admisibile, cele noi sînt mult mai severe, și practic încă nu au intrat în vigoare întrucît întreprinderile au solicitat termene pentru adaptarea instalațiilor existente.
Astfel, în S.U.A. unde s-au făcut ample anchete în legătură cu toxicitatea clorurii de vinil, pînă la data de 1 aprilie 1976 legislația în vigoare prevede obligația purtării de costum de protecție cu mască de aer propriu, dacă în atmosfera de lucru concentrația în clorură de vinil depășește 25 p.p.m. și se staționează mai mult de 15 min. De la data de 1 aprilie 1976, limita maximă va scădea de la 25 la 1 p.p.m, admis pentru minimum 8 ore, cu o perioadă de maximum 15 min în care se admite o concentrație de pînă la 5 p.p.m.
Aceeași restricție va fi impusă și în Suedia, unde începînd de la data de 1 ianuarie 1976 va fi adoptat standardul american, dată pînă la care limita maximă de clorură de vinil admisă în atmosfera de lucru este de 20 p.p.m.
În R. F. Germania, actuala reglementare permite o concentrație medie anuală de clorură de vinil în atmosfera de lucru de 20 p.p.m. cu o medie maximă pentru o oră de 60 p.p.m. Începînd de la 1 iulie 1976 concentrația medie orară se reduce la 10 p.p.m., cu o medie maximă orară de 30 p.p.m., ceea ce reprezintă, de fapt, o reducere la jumătate a vechilor limite admisibile. De menționat faptul că guvernul Landului Nordrhein-Westfalen a adoptat standardul nord-american (limită maximă 5 p.p.m.), devenind astfel cel mai sever standard european.
În Anglia, în prezent, reglementările prevăd ca limită maximă admisibilă, o concentrație de clorură de vinil în atmosfera de lucru în medie de 25 p.p.m. timp de opt ore interval în care concentrația nu poate depăși 50 p.p.m. o perioadă mai mare de 30 min. Din cercetările efectuate în ultimul timp, și ca urmare a măsurilor de etanșare a instalațiilor, se afirmă că în industria britanică concentrația medie efectivă de clorură de vinil în atmosfera zonelor de lucru nu depășește 10 p.p.m., așa încît există toate premisele ca în Anglia să se adopte restricțiile impuse în noile standarde vest-germane.
Industriașii britanici afirmă că în ultimul an s-au cheltuit aproximativ 13 mil.lire pentru a se reduce concentrația de clorură de vinil din atmosfera de lucru, de la 24 la 6 p.p.m., în general obținîndu-se o concentrație de sub 2 p.p.m. Ca urmare, în viitor se pune problema de a se compara riscurile efective care apar la o concentrație de 10 p.p.m. cu cele care apar la 1 p.p.m. și costurile suplimentare necesare pentru a se asigura concentrația maximă de 1 p.p.m.
În Franța, Belgia și Norvegia nu au fost date publicității noi reglementări cu privire la concentrația maximă de clorură de vinil în aer.
În prezent, în S.U.A. se lucrează la elaborarea unui standard cu privire la condițiile în care se poate utiliza policlorura de vinil la ambalarea alimentelor și a produselor cosmetice.
După primele rezultate obținute experimental, s-a constatat că clorura de vinil monomer poate migra din policlorura de vinil folosită ca ambalaj în alimente în proporții variind între 0,5 și 4000 părți/miliard.
ECN nr. 694/1975

Metacrilat de metil din izobutilenă

Compania japoneză Asahi Glass a pus la punct un procedeu pentru fabricarea metacrilatului de metil monomer prin oxidarea directă a izobutilenei cu aer, folosind un nou catalizator solid. Prin noul procedeu se elimină folosirea acidului cianhidric și a acidului sulfuric la fabricarea acetoncianhidrinei, precum și a instalațiilor costisitoare aferente reciclării reactanților și constă din oxidarea cu aer a izobutilenei cu formare de metacrilaldehidă care, oxidată mai departe cu aer, trece în acid metacrilic. Acest ultim produs, prin esterificare cu metanol, formează metacrilatul de metil. Catalizatorul folosit la formarea metacrilaldehidei are o durată de utilizare de peste un an.
Principalele caracteristici ale noului procedeu sînt:

— obținerea unui volum redus de produse secundare lichide;

— realizarea unor condiții mai simple de împiedicare a poluării mediului înconjurător, întrucît nu se lucrează cu produse toxice, ca, de exemplu, acid cianhidric;

— folosirea unor materii prime mai ieftine și mai ușor accesibile, izobutilena obținîndu-se prin fracționarea în proces continuu a fracțiunii C_4, situație care permite realizarea unor instalații cu capacități de 40 000 — 60 000 t/an.

Punerea la punct pe scară industrială a acestui procedeu a necesitat eforturi mari de cercetare, procedeul fiind elaborat de Compania Escambia Chemical Corporation în urmă cu 10 ani și fiind transferat în Japonia, unde a fost industrializat cu succes.

O nouă instalație de anhidridă ftalică

Compania italiană Ftalital, o filială a companiei elvețiene Lonza, a pus în funcțiune o nouă instalație de anhidridă ftalică pe baza unui nou catalizator și a unui nou tip de reactor, a căror tehnologie a fost pusă la punct de compania Alusuisse. Noua instalație amplasată la Bergamo, în Italia, dispune de o capacitate de producție de 25 000 t/an și este echipată cu un reactor cu pat fix, cu fascicul tubular echipat cu 16 000 țevi. Catalizatorul, sub forma unor bile, este introdus în spațiul tubular; el prezintă o mare selectivitate la temperaturi relativ coborîte și are o durată de utilizare de minimum trei ani.
Fabricarea anhidridei ftalice prin noul procedeu este similară cu cea realizată prin procedeele convenționale și constă din filtrarea aerului și introducerea lui printr-o suflantă centrifugală într-un preîncălzitor și de acolo într-un evaporator, în care se injectează ortoxilenul. Amestecul de aer-ortoxilen este introdus în reactor, unde are loc formarea anhidridei ftalice. Gazele rezultate din reacție sînt răcite, căldura de reacție fiind valorificată, în funcție de necesități, fie sub formă de abur de presiune medie, fie sub formă de abur de presiune înaltă. Anhidrida ftalică se condensează prin răcire într-un sistem alternativ de răcitoare, a căror eficiență de separare depășește 99%. Anhidrida ftalică brută este supusă apoi purificării într-o instalație în proces continuu. Consumul specific de energie electrică pe tona de anhidridă ftalică este de 880 kWh, iar cantitatea de abur debitată din instalație este de 4 t/t anhidridă ftalică.
Costul unei instalații complete de anhidridă ftalică la limita bateriei, pentru o capacitate de producție de 25 000 t/an, cu o singură linie tehnologică, este estimat la 2,8 miliarde lire italiene, iar pentru o capacitate de 50 000 t/an, avînd două linii pe partea de reacție și o singură linie pe partea de purificare, este estimat la 4,6 miliarde lire italiene. În aceste sume nu este inclus costul engineeringului și al catalizatorului. Pe tona de ortoxilen se obțin 1,05 t anhidrină ftalică.

Un nou catalizator pentru fabricarea dimetiltereftalatului

Compania Teijin, care deține instalații de fabricare a dimetiltereftalatului cu o capacitate de producție totală de 184 000 t/an, a pus la punct un nou catalizator, care conține atît compuși ai cobaltului, cît și ai manganului, spre deosebire de

catalizatorul convențional, care conține numai compuși ai cobaltului. Ca urmare a faptului că randamentul în dimetiltereftalat crește sensibil prin folosirea noului catalizator. Compania Teijin a trecut la introducerea acestuia în toate instalațiile de D.M.T. pe care le deține.

Noi baze de materie primă pentru obținerea etilenei

Ca urmare a creșterii prețului țițeiului, problema găsirii unor noi baze de materii prime pentru obținerea etilenei a constituit obiectul mai multor comunicări prezentate la cel de-al 9-lea Congres mondial al petrolului care a avut loc la Tokio, în luna mai 1975. Printre procedeele care permit folosirea unei motorine grele obținute prin distilare în vid, figurează cel prezentat de Compania Exxon, care a menționat rezultatele obținute pe instalațiile de la Port Jerôme din Franța. În ipoteza unei instalații de 500 000 t etilenă / an și a prețurilor de 113 $/t pentru benzina de piroliză și de 91 $/t pentru motorina grea obținută prin vid, prețul de cost al materiilor prime pe tona de etilenă revine la 258 $/t, în primul caz, față de 271 $/t, în al doilea caz, deci cu 13 $/t mai redus. Aceste costuri rezultă în ipoteza în care subprodusele rezultate au fost luate în calcul cu următoarele prețuri:

— propilena	150 $/t
— butadiena	370 $/t
— fracțiunea C_4	90 $/t
— benzina de cracare din benzina de piroliză	121 $/t
— benzine de cracare din motorină	126 $/t
— uleiuri din benzina de piroliză	80 $/t
— uleiuri din motorină	70 $/t
— gaze combustibile din benzina de piroliză	104 $/t
— gaze combustibile din motorină	98 $/t

Trebuie remarcat faptul că volumul producției de produse lichide rezultate din piroliză este dublu în cazul folosirii ca materie primă a motorinei grele obținute prin distilare în vid, în comparație cu benzina de piroliză.

În cazul unei instalații de 500 000 t/an etilenă valoarea investițiilor la limita bateriei este de 130 mil. dolari în cazul folosirii benzinei de piroliză și de 145 mil. dolari în cazul folosirii motorinei grele.

Structura prețului de cost al etilenei pe cele două variante este următoarea, în dolari/t:

	Varianta cu benzină	Varianta cu motorină grea
Materii prime	72	16
Costuri fixe	27	31
Costuri variabile	27	101
Amortizări, taxe etc.	97	110
Cost total	223	258

Produsele rezultate din piroliză sînt următoarele, %gr.

	Varianta cu benzină	Varianta cu motorină grea
Hidrogen	1,0	0,4
Metan	16,7	9,1
Acetilenă	0,6	0,2
Etilenă	31,3	16,6
Etan	4,3	4,4
C_3—C_4 acetilenice	1,1	0,5
Propilenă	16,2	13,3
Propan	0,5	1,0
Butadienă	4,7	4,1
Izobutene	2,1	1,9
N-Butene	1,9	3,2
Butani	0,2	0,1
C_4 și compuși cu S inferiori	—	0,6
C_5 (pînă la 190°C)	17,9	17,3
Uleiuri grele (peste 190°C)	1,5	27,3

Caracteristicile celor două materii prime sînt următoarele:

	Benzină	Motorină grea
Greutate specifică	0,660	0,904
Sulf, %	0,01	1,8
Hidrogen, %	16,1	12,4
Greutate moleculară	80	339
Distilare ASTM, °C		
inițial	43	370
10%	54	380
50%	62	410
90%	72	445
final	84	470
Conținut în hidrocarburi, %		
parafine	89	19
naftenice	9	35
aromatice	2	46

Un nou tip de cuptor de piroliză pentru producerea etilenei

Compania Lummus a prezentat la cel de-al IX-lea Congres mondial al petrolului rezultatele practice ale utilizării motorinei într-un nou tip de cuptor de piroliză denumit SRT III, care poate produce 50 000 t etilenă / an pe cuptor. Folosind acest cuptor, pe plan mondial se pun în funcțiune pînă în anul 1976 capacitățile adiționale de 1,6 mil. t etilenă, iar pînă în anul 1978, 3 mil. t

Primul cuptor de piroliză de tip SRT a fost pus în funcțiune în anul 1965 cu o capacitate de producție de 16 000 t/an etilenă. Trecînd la un alt model (SRT II), în 1972 s-a ajuns la o capacitate de producție de 48 000 t/an etilenă, în condiții de severitate medie. Noul model (SRT III) funcționînd în condiții de înaltă severitate a fost pus la punct în anul 1975, cu o capacitate de producție de 56 000 t/an etilenă. El funcționează cu o fracțiune de lampant. Datorită faptului că această fracțiune are un interval de fierbere mai ridicat decît benzina de piroliză, moleculele substanțelor componente sînt mai sensibile la acțiunea căldurii, întrucît au mase moleculare mai mari. De aceea, la ieșirea din cuptor răcirea trebuie făcută mai repede. În acest scop se injectează o cantitate mai mare de abur, și viteza de trecere prin răcitoare a gazelor rezultate din cuptor se mărește. Spre deosebire de alte tipuri de cuptoare de piroliză la care sistemele de răcire sînt echipate cu țevi cu diametre mici, cuptorul SRT III folosește țevi cu diametre mari, în care viteza gazelor fiind mare, timpul de ședere a hidrocarburilor este foarte redus.

Soluția constructivă adoptată mai prezintă și avantajul asigurării funcționării unei perioade mai îndelungate de timp în condiții normale. Datorită faptului că procesul de cocsare este mai redus, pierderea de presiune în instalația de răcire, datorită depunerii cocsului, se face mai lent. Folosirea ca materie primă a lampantului în locul benzinei prezintă și o serie de dezavantaje, și anume:

— pentru obținerea aceleiași cantități de etilenă, cantitatea de materie primă este mai mare cu 24% în cazul folosirii lampantului, decît în cazul folosirii benzinei.

— instalația de separare și de purificare a propilenei este mai mare, întrucît în timp ce la 100 părți etilenă, în cazul folosirii benzinei, rezultă 46 părți propilenă, în cazul folosirii lampantului, la 100 părți etilenă rezultă 68 părți propilenă.

În cazul în care se intenționează să se construiască o instalație flexibilă de piroliză, apță să funcționeze pe mai multe tipuri de materii prime, ea trebuie dimensionată astfel încît să asigure o bună funcționalitate în orice condiții situație în care volumul investiției crește, pe măsura folosirii unor fracțiuni mai grele. Valorificarea complexă a tuturor fracțiunilor rezultate din piroliză face însă ca costurile finale ale produselor rezultate să nu fie afectate de caracterul flexibil al instalațiilor.

Economii de materii prime și energie în industria petrochimică

Într-un raport recent al Asociației japoneze a industriei petrochimice axat pe economii de materii prime și de energie în industria petrochimică, se afirmă că în următorii ani este posibilă o reducere a consumului de energie cu 15—20% în această ramură, dacă se introduc noi tehnologii. Pe de altă parte, din raport rezultă că în anii care urmează necesitatea asigurării unor condiții îmbunătățite de protecție a mediului înconjurător va duce la o creștere a consumului de energie cu 10—15%.

Pentru conservarea rezervelor de țiței și realizarea unor cantități sporite de polimeri și de alte produse finite din aceleași cantități de țiței, este necesară dezvoltarea unor tehnologii care să valorifice fracțiuni din ce în ce mai grele pornind de la motorină și terminînd cu asfaltul sau uleiul de șist.

În domeniul pirolizei, în ultimii cincisprezece ani s-a obținut o reducere a consumului de energie cu 40% de la $1,7 \times 10^7$ la $1,0 \times 10^7$ kcal/t, ca urmare

a creșterii randamentului în etilenă, a îmbunătățirii instalațiilor de răcire a gazelor rezultate din cuptoarele de piroliză și a folosirii compresoarelor centrifugale.

Randamentul în etilenă a crescut de la 17—18 la 23—28% prin scurtarea timpului de reacție, prin ridicarea temperaturii de descompunere, prin îmbunătățirea materialelor de execuție a răcitoarelor și prin trecerea de la cuptoare orizontale la cuptoare verticale.

În perspectivă se preconizează reducerea consumului de energie la fabricarea etilenei prin următoarele căi:

— reducerea pierderilor de căldură prin îmbunătățirea calității cărămizilor refractare;

— introducerea unei ventilații forțate în instalațiile de schimb de căldură;

— îmbunătățirea sistemelor de separare prin frig avansat, în special la separarea hidrogenului, asociată cu demetanizarea, pentru a se reduce consumul de energie electrică cu circa 10%;

— îmbunătățirea sistemelor de recuperare a căldurii la temperaturi joase, pentru a se reduce consumul de energie cu 5—6%;

— creșterea randamentului în etilenă.

În cazul polietilenei trebuie dezvoltate noi tehnologii pentru fazele de postpolimerizare prin amestecare directă și extindere, care pot reduce consumul de energie în medie cu 20%.

Pentru polietilena de joasă și medie presiune, consumul de energie a fost redus în ultimul deceniu cu 30%, ca urmare a realizării unor noi catalizatori, a trecerii de la proces discontinuu la proces continuu și a înlocuirii polimerizării în soluție cu polimerizarea în suspensie.

În perspectivă se preconizează următoarele căi de reducere a consumurilor de energie la fabricarea polietilenei:

— folosirea unor catalizatori cu randamente superioare;

— îmbunătățirea selectivității catalizatorilor pentru a se reduce formarea fracțiunilor cu masa moleculară mică și a se elimina necesitatea procedeelor de separare a acestor fracțiuni.

— obținerea unei polietilene cu o densitate mare în vrac pentru a se elimina operația de peletizare.

— realizarea unui procedeu de polimerizare a etilenei în fază gazoasă.

Conform unor estimări orientative, experții apreciază că prin măsurile menționate este posibilă reducerea consumului de energie la fabricarea polietilenei cu peste 20%.

La fabricarea etilenoxidului o contribuție importantă în reducerea consumului de energie a avut-o trecerea de la oxidarea cu aer la oxidarea cu oxigen. Prin folosirea unui catalizator nou, foarte eficient, se obține direct din etilenă etilenglicolul. Toate aceste măsuri duc la reducerea consumului de energie cu 20—30% la fabricarea etilenglicolului din etilenă.

La fabricarea stirenului prin dehidrogenarea etilbenzenului se consumă importante cantități de abur. Pentru reducerea consumului acestuia, raportul Asociației japoneze a industriei petrochimice recomandă punerea la punct a unui procedeu de recuperare a căldurii într-un sistem de temperaturi joase, dezvoltarea unor catalizatori cu activități superioare și raționalizarea proceselor în care se utilizează căldură. Toate aceste măsuri se apreciază că vor reduce consumul de energie cu circa 20%.

În raport se mai afirmă că noua tehnologie de obținere a stirenului din etilbenzen prin oxidare, fără fabricarea subprodusului de tipul propilenoxidului, poate duce la reducerea consumului de energie cu pînă la 30%, întrucît noul procedeu bazat pe hidratarea etilbenzenului cu oxigen și alți reactivi este un proces exotermic. În această situație, aburul nu mai este folosit ca agent purtător de căldură, iar temperatura de reacție poate fi redusă la 250—300 °C.

La fabricarea propilenei, căile de reducere a consumului de energie sînt similare celor propuse pentru polietilena de medie și joasă presiune, rezultatele scontate fiind estimate la o reducere de circa 20% a consumului de energie.

În ceea ce privește acrilonitrilul, se apreciază că folosirea unor noi catalizatori în procedeul Sohio va duce la o reducere a consumului de energie cu 30—40%. În fabricarea acrilonitrilului se întrevăd și alte resurse de reducere a consumului de energie, și anume: creșterea randamentului de reacție de la 70—72 la 80%, folosirea unor noi catalizatori, reducerea pierderilor în procesul de purificare, recuperarea propilenei nereacționată ca o sursă de materii prime sau de energie. Se estimează că toate acestea vor putea reduce consumurile de energie cu 10—20%.

ECN 689—694/1975.

• cooperare - dezvoltare

Societatea vest-germană BASF va construi la Koper-Iugoslavia, pe baza unui contract în valoare de 20 mil. D.M., o instalație de anhidridă ftalică, cu o capacitate anuală de 15 000 t. Aceasta va aparține societății iugoslave Kemnica Industrija Iplas.

Conform obligațiilor contractuale, BASF asigură tehnologia, proiectarea de bază și echipamentul. Engineering-ul va fi realizat de Inzenisrki Biro Elektoproject din Ljublijana, BASF va supraveghea montajul și darea în funcțiune, care va avea loc în prima jumătate a anului 1977.

★

Societatea Montedison a semnat de curînd o convenție cu agenția sovietică de licențe Licensingtorg pentru tehnologia de fabricare a policarbonaților. În acest sens, Montedison va construi în sudul Italiei o fabrică de 20 000 t/an policarbonați, care va lucra după procedeul sovietic, care se bazează pe policondensarea interfacială.

Convenția stipulează, de asemenea, cercetări în comun pentru îmbunătățirea tehnologiei de fabricare și a utilajelor necesare.

★

Societatea engleză ICI a planificat ca pînă în anul 1977 să-și tripleze producția de ierbicide de tip Paraquat, comercializate sub denumirea de Gramoxone.

Dezvoltarea are în vedere construirea a trei noi fabrici, precum și extinderea a două instalații existente. Centrul principal de producție va continua să rămînă la Widnes-Lancashire, capacitatea va crește pînă în 1976 cu 40%.

O mare instalație pentru producerea Paraquat-ului va fi construită de ICI în S.U.A. la Bay Port și va costa 70 mil. dolari. Darea în funcțiune va avea loc în anul 1977. Produsul va fi comercializat în S.U.A. sub denumirea de O-Paraquat.

★

În Mexic, la Tampico, Societatea mexicană Hules Mexicanos (Humex) construiește o instalație pentru producerea negrului de fum, care va costa 11 mil. dolari. Prevăzută să intre în funcțiune în trimestrul III 1976, fabrica va avea inițial o capacitate anuală de 40000 t, urmînd ca apoi aceasta să se dubleze.

Pe baza unui contract semnat, firma americană Ashland Chemical va livra tehnologia și ingineria de bază.

★

În Anglia, la Newport, societatea Monsanto montează o instalație pentru fabricarea unor produse chimice, comercializate sub denumirea de Dequest, necesare pentru tratarea apelor industriale în vederea reducerii depunerilor și a coroziunii. Din punct de

vedere chimic, aceste produse sînt derivați ai acidului fosforic.
Intrarea în funcțiune va avea loc la sfîrșitul acestui an, cînd va fi satisfăcut necesarul european de aceste săruri.

★

În cadrul Combinatului de la Drapet Sona — Grecia — aparținînd societății Hellenic Chemical Products And Fertilizers, de curînd a intrat în funcțiune o instalație de acid fosforic, cu o capacitate de 160—200 t/zi P_2O_5.
Societatea Coppee-Rust a răspuns de engineering, o parte din echipament, precum și de punerea în funcțiune.
Ca materie primă se utilizează fie roca fosfatică de Maroc, fie cea de Gafsa — Tunis.
Instalația lucrează după procedeul Prayon — convertibil.

★

În Israel s-a planificat să se investească în industria chimică, în următorii cinci ani, peste 1 000 mil. dolari, pentru a se dezvolta producția de fosfați, îngrășăminte, produse chimice anorganice și organice. În afara noului complex petrochimic de la Haifa, planul prevede o mare dezvoltare a produselor chimice bazate pe resursele minerale din partea de sud a țării, în special valorificarea minereurilor fosfatice din deșertul Negev, precum și a mineralelor din Marea Moartă.
În următorii cinci ani se va construi și se va da în funcțiune combinatul de îngrășăminte de la Mishor Rotem, de lîngă Arad, care va costa 150 mil. dolari. Aici se vor produce anual 250 000 t amoniac, 800 000 t acid sulfuric și 250 000 t P_2O_5 ca acid fosforic. De asemenea producția de rocă fosfatică va crește de la 800 000 la 2,8 mil. t/an, investițiile necesare fiind de 100 mil. dolari.
Se prevede realizarea unor combinate chimice în jurul Mării Moarte. Astfel, producția anuală de săruri de potasiu va crește de la 1 la 1,2 mil. t în 1976, urmînd să ajungă pînă în 1980 la 3 mil. t.

Producția de brom, al doilea produs important obținut din apa Mării Moarte, a crescut de la 18 000 t în 1974, la 27 000 t în 1975, urmînd să atingă în 1979 circa 50 000 t.
La Ramat Hovav se va construi o nouă fabrică pentru producerea derivaților cu brom, care va prelucra inițial 12 000 t/an brom, iar în 1979, peste 20 000 t/an.
Fabricarea compușilor cu brom se va realiza după o tehnologie asemănătoare celei aplicate într-o instalație din Olanda, aparținînd societății Broomchemie.
Firma Makhteshim va realiza instalația, care vor produce anual 6 000 t pesticide și o cantitate egală de freoni.
Pentru prima dată se vor produce în Israel fosgen și izocianați, produși intermediari necesari industriei de pesticide.

★

Societățile americane Oil Shale ca și Goodyear Tire And Rubber construiesc împreună, lîngă Denver — Colorado, o instalație-pilot pentru prelucrarea pneurilor auto uzate, în vederea obținerii de petrol, negru de fum, oțel și fibre de sticlă. Instalația va costa 2,2 mil. dolari și va prelucra zilnic 15 t pneuri, rezultînd astfel circa 7 500 l petrol și 3 600 kg negru de fum.

★

Societatea olandeză Akzo Zont Chemie investește 40 mil. guilders pentru creșterea cu 30% a capacității de producție a instalației de sodă calcinată de la Delfzijl.
Din valoarea totală a investițiilor, 10 mil. se vor cheltui pentru noua unitate de hidratare, care va produce sodă calcinată densă. Construcțiile și utilitățile vor fi astfel concepute încît să permită o dezvoltare ulterioară a producției. Intrarea în funcțiune a noii capacități va avea loc în prima jumătate a anului 1977.

★

Firma Lurgi va construi și va preda „la cheie", pe baza unui contract semnat cu Societatea peruviană Petroleos del Peru, o fabrică de izopropanol și acetonă, care va fi amplasată în cadrul rafinăriei de la Talara — Peru.
Instalația va lucra după tehnologia Deutsche Texaco și va avea o capacitate de producție de 10 000 t/an izopropanol și 5 000 t/an acetonă. Ca materie primă se vor utiliza gaze petroliere lichide (LPG).
Investițiile se ridică la 25 mil. D.M. Fabrica urmează să fie gata la jumătatea anului 1977.

★

Libia a planificat realizarea unor noi fabrici pentru producerea îngrășămintelor. Astfel, în cadrul combinatului de la Marsa el Brega urmează să se mai construiască încă o fabrică de amoniac cu o capacitate de 1 000 t/zi care urmează să fie gata pînă în 1978. Tot aici societatea Uhde montează „la cheie" o instalație de amoniac ce va produce în 1976.
Noua capacitate de amoniac, va servi la producerea a încă 2 700 t/zi uree. De asemenea tot aici se va construi o fabrică de metanol de 1 000 t/zi și alta de etilenă de aceeași capacitate.

★

Societățile indiene Fact Engineering and Design Organization și Kerala Chemicals construiesc împreună, la Chalakudi, districtul Trichur, o instalație pentru fabricarea oseinei și a fosfatului dicalcic, după o tehnologie japoneză.
Investițiile sînt evaluate la 15 mil. Rs. și se vor realiza în doi ani. Ca materie primă se vor utiliza acidul clorhidric și făina de oase.

★

Shell Chemicals din Anglia a făcut cunoscut planul de dezvoltare a fabricii de rășini epoxidice și intermediari de la Stanlow — Cheshire, care urmează să fie gata în 1977 și pentru care sînt necesare 12 mil. lire. Se prevede o creștere mai mare decît dublă a produselor respective, lichide și solide, comercializate sub denumirea de Epikote.
Ca materie primă se va utiliza difenilolpropanul, a cărui capacitate de producție va crește în 1976 de la 7 000 la 22 000 t/an.
În cadrul aceluiași complex urmează să intre în funcțiune în anul 1976 o fabrică de benzen de 45 000 t/an și alta de solvenți.

★

Compania Națională Petrochimica (N P C) din Iran a selectat tehnologia Kaltenbach pentru noua instalație industrială de azotat de amoniu, ce urmează a fi amplasată în cadrul combinatului de îngrășăminte de la Shiraz.
Contractorul principal este Societatea Heurtey, în timp ce Kaltenbach asigură tehnologia, ingineria de bază și echipamentul special. Instalația va produce zilnic 750 t azotat de amoniu îngrășămînt și 650 t produs tehnic pentru explozivi.

★

De curînd, în Japonia, la Kashima, a intrat în funcțiune o instalație de electroliză cu o capacitate de 480 t/zi clor. Aceasta este prima instalație din țară care produce clor și sodă caustică utilizînd electrolizoare Glanor, un nou tip de celule de electroliză elaborate și puse la punct în comun de societatea americană P P G Industries și cea italiană De Nora.
Alte trei instalații similare urmează să înceapă să producă pînă la sfîrșitul acestui an.
În S.U.A., la Lake Charles, este în construcție o fabrică de 1 500 t/zi clor, care va lucra după același procedeu.

★

Societatea mixtă franco-vest-germană Progil-Bayer — Ugine (P B U), pentru fabricarea intermediarilor necesari la obținerea poliuretanilor, a dat în funcțiune instalația sa de la Pont de Claix, Franța, de metilen-di-parafenilen-izocianat (M D I), avînd o capacitate anuală de 12 000 t, urmînd ca în următorii 2—3 ani să ajungă la 24 000 t.
Produsul obținut va fi utilizat la fabricarea spumei de poliuretan rigidă și semirigidă și a elastomerilor poliuretanici.
În cadrul aceluiași combinat se fabrică și 48 000 t/an toluen-di-izocianat (T D I).

▲ ▲ ▲

din țările socialiste

Uniunea Sovietică a anunțat că producția sa de petrol a înregistrat un record în primul semestru al acestui an, cifrîndu-se la 240 mil. t. Producția de gaze naturale a totalizat în aceeași perioadă 141 miliarde m^3, iar producția de cărbune a atins 348 mil. t.

★

„Pimamida" este denumirea unui nou medicament elaborat în cadrul Academiei de medicină din Sofia și utilizat în anestologie și fizioterapie. Produsul are proprietăți de anihilare a efectului narcozei și, în special, a preparatelor folosite în timpul operației; este superior unor preparate ca Nostigmina și Piridostigmina. Spre deosebire de acestea, Pimamida nu produce efecte secundare, putînd fi utilizată cu mai multă siguranță în operații.

★

La Skoplje, în Iugoslavia, urmează să fie construită o fabrică de fibre poliesterice de tip „Hemteks", cu o producție anuală de 14 mii t. Fabrica va fi pusă în funcțiune în luna mai1976, urmînd să satisfacă cerințele țării în acest domeniu. Investițiile pentru această fabrică se vor cifra la 700 mil. dolari. Proiectul este elaborat de întreprinderile iugoslave „Naum Naumovski-Borce" și „Intex" și firma americană „Semtex Fibers" din New York.

★

La Institutul central de chimie organică al Academiei de Științe a R.D.G. a fost realizat un nou polimer care este experimentat la Uzinele Carl Zeiss din Jena. Noul material, utilizat la fabricarea lentilelor, este de două ori mai ușor ca sticla și permite turnarea părților optice printr-o prelucrare ulterioară ușoară. Noul material este utilizat în proporție de 9/10 fără a mai fi nevoie de șlefuire și polarizare, tipice în prelucrarea sticlei.

★

Chimiștii de la Combinatul din Blachownia Slaska — R.P. Polonă au început să fabrice un nou tip de polietilenă, din care se pot obține folii foarte fine. Acestea sînt rezistente la uzură și solicitări mecanice, au un luciu perfect și o transparență ideală. Noua polietilenă se utilizează la ambalarea produselor alimentare. Procedeul de prelucrare permite obținerea, din aceeași cantitate de materie primă, cu 20% mai multe folii decît din alți polimeri obișnuiți.

★

În R. P. Bulgaria a fost pusă la punct o nouă metodă și tehnologie de hidrogenare a alfa-metilstirenului în fracțiune organică, care se separă în cursul producerii fenolului după procedeul cumen.
Noua tehnologie, aplicată la grupul economic de stat „Neftochim", elimină insuficiențele metodelor cunoscute și prezintă numeroase avantaje. Printre altele, reduce coeficientul de consum de cumen la 55—60 kg/t fenol.

★

În cadrul complexului chimic de la Nerativce, Cehoslovacia, a intrat în funcțiune o fabrică de acid sulfuric cu o capacitate de 300 mii t/an. Este a șasea fabrică de acest fel construită în cooperare cu Polonia. Specialiștii polonezi vor începe în curînd construirea celei de-a 7-a fabrici de acid sulfuric amplasată în localitatea Prezerov din Cehoslovacia.

★

Intreprinderea sovietică „Soiuzchimexport" va achiziționa în anul 1976 preparate biochimice și reactivi din țările socialiste ale Europei. Printre principalii furnizori se află întreprinderile „Medipex" din R. P. Ungară și „Poh" din R. P. Polonă.

Se prevede ca în afară de preparate și reactivi obișnuiți să se achiziționeze și compuși ionici și reactivi pentru electroforeze. Valoarea tranzacției se va ridica la 2,6 mil. ruble, față de 2 mil. ruble în 1975.

★

Conform previziunilor din următorul plan cincinal, producția de materiale plastice în Cehoslovacia, în anul 1980 va fi cu 65% mai mare decît cea care se va realiza în anul 1975. Pentru principalele grupe de polimeri în anul 1980 se întrevăd următoarele niveluri de producție: policlorură de vinil și copolimeri 190 000 t, față de 138 000 t în anul 1975, polietilenă de joasă densitate 150 000 t/an, față de 52 000 t/an în anul 1975, polietilenă de înaltă densitate 100 000 t/an, față de 60 000 t în anul 1975, polipropilenă 110 000 t/an, față de 78 000 t în 1975, poliesteri și copolimeri stirenici 80 000 t/an, față de 51 000 t în 1975, rășini fenolice 40 000 t/an, față de 33 000 t în 1975, rășini aminice 40 000 t/an, față de 30 000 t în 1975, rășini aldehidice, poliesterice și epoxidice 85 000 t/an, față de 50 000 t în 1975. În ceea ce privește producția de fibre sintetice, ea este repartizată după cum urmează: în Slovacia se va dezvolta producția de fibre polipropilenice și poliamidice, iar în Cehia producția de fibre poliesterice, acestea din urmă urmînd să cunoască cel mai mare indice de creștere al producției, și anume de aproximativ patru ori.

★

În perioada 1976—1980, Combinatul petrochimic de la Burgas își va dezvolta capacitatea de producție de etilenă cu 250 000 t/an. Paralel, din instalația de piroliză va rezulta și 100 000 t/an propilenă, precum și importante cantități de butadienă. O parte din propilenă va fi prelucrată în acrilonitril destinat fibrelor poliacrilonitrilice, iar restul va fi folosită la fabricarea polipropilenei, într-o instalație cu o capacitate de producție de 50 000 t/an.

Tot pe aceeași platformă se va pune în funcțiune și o instalație de clorură de vinil pornind de la etilenă. Monomerul rezultat va fi utilizat la fabricarea policlorurii de vinil într-o instalație cu o capacitate de producție de 150 00 t/an, care va fi pusă în funcțiune în anul 1977. Pe aceeași platformă se vor pune în viitorul cincinal în funcțiune instalații pentru obținerea benzenului, a fenolului, a acetaldehidei, a paraxilenului, a oxidului de etilenă, a butanolului și a altor produse chimice organice.

De asemenea, în viitorul plan cincinal se preconizează creșterea producției de cauciuc sintetic, incluzîndu-se noi sorturi cu cotații superioare.

Producția de fibre sintetice urmează a se dubla în intervalul 1976—1980 prin punerea în funcțiune a unor noi capacități atît pentru fibrele poliacrilnitrilice cît și pentru cele poliesterice. În ceea ce privește producția de detergenți, care atinge în prezent circa 30 000 t/an, se prevede atît o dezvoltare a capacităților de producție, cît și introducerea în fabricație a unor noi sortimente.

documentare

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Influenţa sărurilor asupra echilibrului vapor — lichid ale sistemelor binare. La adăugarea unor cantităţi mici de săruri, caracteristicele echilibrelor lichid-vapori pot suferi modificări sensibile în ceea ce priveşte volatilitatea relativă a componentelor. De aceea, folosirea unor săruri ca promotori de extracţie la fracţionarea unor amestecuri azeotropice poate prezenta importanţă industrială.

În lucrare au fost studiate cîteva sisteme cu precizarea acelor sisteme pentru care procesul de separare dă rezultate bune; sînt indicate caracteristicile şi limitele acestor sisteme. În continuare, pe baza studiului echilibrelor vapor-lichid, la presiunea atmosferică este interpretată comportarea soluţiilor saline, în cazul sistemelor acetonitril, apă, cloroform, metanol, etanol — acetonitril saturate cu săruri nevolatile.

Se ajunge la concluzia că distilarea extractivă în prezenţă de săruri nevolatile poate fi realizată cu succes dacă sînt verificate două condiţii fundamentale: lipsa de corozivitate asupra materialului aparaturii de către soluţia salină şi solubilitatea redusă a sărurilor.

În final, se indică o procedură de corelaţie care interpretează echilibre ternare pe baza constantelor ce caracterizează sisteme binare şi a unei constante de interacţiuni ternare.

Cruccu, M., Dernini, S. şi De Santa, R., Chim. Ind. (Milano), **57**, iul. nr. 7, 1975, p. 459—464.

Fotoliza ciclopropanului la 1470 şi 1634 Å. A fost studiată fotoliza ciclopropanului în ultraviolet şi vid, la 1470 şi 1634 Å, cu şi fără adaosuri. S-a lucrat la temperatura camerei. Se discută procesul primar în ceea ce priveşte variaţia randamentelor produselor de reacţie funcţie de conversie şi de prezenţa de adaosuri (NO, C_2D_4 şi H_2). Principalul proces primar este: Ciclo — C_3H_6 + hv → → C_2H_4 + CH_2, care se desfăşoară cu randamentele: 67%, la 1470 Å, respectiv 69%, la 1634 Å. Randamentul în metilenă este mai mic decît cel în etilenă. Aceste două randamente devin, însă, egale cînd se adaugă un exces de hidrogen. Sînt indicate şi alte procese primare, ale căror randamente relative au fost determinate.

Shibuya, K., Obi, K. şi Tanaka, I., Bull. Chem. Soc. Japan, **48**, iul. nr. 7, 1975, p. 1974—1979.

Mecanismul şi cinetica sulfatării piritelor sub presiune. Recent, autorii au propus un proces de prăjire sulfatantă drept proces alternativ pentru obţinerea sulfatului de amoniu din pirite. După acest proces, 86% din sulful din pirite este obţinut, într-o singură etapă, sub formă de sulfat de amoniu prin interacţiunea piritei cu un curent de trei componente gazoase: aer, vapori de apă şi amoniac, la 30 atm, într-un reactor.

Pe bază de analize termodinamice, termogravimetrice şi termodiferenţiale, cum şi de constatări cu privire la distribuţia produselor de reacţii observate în diferite condiţii, se propune un mecanism complex pentru sulfatarea piritelor. A fost aplicat, cu unele modificări, modelul reacţiilor necatalitice solid-gaz, valabil pentru particule cu miez nereacţionat, şi s-a obţinut o ecuaţie a vitezei de reacţie considerînd condiţii izotermice în interiorul particulelor solide care intră în reacţie. Energia de activare a reacţiei totale este 20,92 kcal/mol.

Dutta, S. şi Bhattacharyya, Ing. Eng. Chem., Process Des. Dev. **14**, nr. 3, iul. 1975, p. 243—249.

Activităţile catalitice ale unui complex polioximă-cobalt pentru reacţia de adiţie a unui alcool la aldehida acrilică şi pentru polimerizarea stirenului. A fost preparat un nou complex polimeric din acetat de cobalt şi o polioximă alcătuită în special din unităţi de 1,2-bis (hidroxiimino)trimetilenă. Acest complex polimeric, în stare solidă, la 77—300°K, dă atît în aer cît şi în vid, un semnal RES cu g ~ 2. Tratat în prealabil cu feniltiol şi borohidrură de sodiu, el poate iniţia polimerizarea stirenului şi reacţii Michael de adiţie a unui alcool la aldehidă acrilică. Activitatea lui catalitică depinde de conţinutul în cobalt; ea este mult mai mare decît aceea a analogului monomeric, bis(dimetil-glioximato)cobalt. Spectrul de absorbţie al complexului este similar cu cel al analogilor monomerici sau polimerici care conţin cobalt (I).

Kim, S. Y. şi Takizawa, T., Bull. Chem. Soc. Japan, **48**, nr. 7, iul. 1975, p. 2197—2199.

Oxidarea eterogenă directă a izobutenei la metacroleină pe $HgCl_2$ / cărbune activ. A fost studiată oxidarea eterogenă directă a izobutenei la metacroleină pe $HgCl_2$/cărbune activ cu scopul de a se urmări: influenţa unui tratament preliminar al suportului, a concentraţiei fazei catalitice active şi a parametrilor de reacţie asupra activităţii şi selectivităţii catalizatorului; cinetica şi mecanismul reacţiei; viaţa şi cauzele descreşterii activităţii catalizatorului. Reacţia a fost urmărită în prezenţă de vapori de apă, într-un microreactor cu pat fix, la presiune atmosferică şi la 120—180°C. S-a lucrat cu diferite raporturi izobutenă:O_2:H_2O şi cu diverse concentraţii de $HgCl_2$ pe cărbune activ cu suprafaţă mare. S-a constatat că selectivitatea faţă de produsul principal este de circa 90% mol din olefină şi este dependentă numai de natura suportului. Cinetica de reacţie pare să fie condiţionată de difuziunea internă.

Se propune un mecanism pentru reacţia principală.

Forni, L. şi Camera, F., Chim. Ind. (Milano), **57**, nr. 6, iun. 1975, p. 386—391.

INGINERIE CHIMICĂ

Transferul de masă solid-fluid cu reacţie chimică: hidroliza anhidridelor solide. Cu ajutorul teoriei transferului de masă cu reacţie chimică a fost studiată hidroliza anhidridei maleice şi anhidridei ftalice în apă şi soluţii alcaline. În acest scop s-a folosit un reactor cu amestecarea continuă, care s-a dovedit a fi cea mai simplă şi flexibilă aparatură experimentală. Studiul a fost îndreptat spre verificarea experimentală a rezultatelor teoretice referitoare la transferul de masă solid — fluid şi obţinerea unor date asupra sistemelor solid — lichid.

Specchia, V. şi Baldi, G., Ing. Chim. Ital., **11**, nr. 7—8, iul-aug. 1975, p. 111—116.

Analiza performanţei unui reactor cu pat fluidizat. I. Comportarea curgerii vizibile. În cazul reacţiilor care au loc în paturi fluidizate, performanţa reactorului poate fi influenţată de hidrodinamica celor două faze.

Pentru a testa modele de reacţii, au fost măsurate, într-un reactor cu pat fluidizat, mărimea şi frecvenţa bulelor, cum şi vitezele de curgere a bulelor vizibile. Măsurătorile hidrodinamice au fost stabilite pentru anumite condiţii de conversie chimică. Sînt prezentate expresiile pentru proprietăţile bulelor.

Chavarie, C. şi Grace, J. R., Ing. Eng. Chem., Fundam. **14**, nr. 2, mai 1975, p. 75—79.

Un studiu de optimizare a pirolizei etanului într-un reactor tubular. Există profile optime de temperatură în timpul pirolizei etanului, deoarece randamentele se măresc cu creşterea temperaturii. În consecinţă, reactorul trebuie să fie de o construcţie adecuată, cu atît mai mult cu cît carbonul formează depuneri în lungul peretelui reactorului cauzînd puncte de presiune ridicată.

Pentru găsirea condiţiilor optime în cazul pirolizei etanului la etilenă a fost stabilit un program de computer care poate rezolva 25 de reacţii simultane, cu peste 25 de componente. El calculează profilul depunerilor de carbon şi profilele variaţiilor de presiune ca o funcţie a profilului temperaturii reacţiei determinat în prealabil. Rezultă că reactorul se poate menţine în funcţiune atît timp cît presiunea din interior nu depăşeşte 8 atm. Este calculată producţia anuală medie şi temperaturile necesare. Obişnuinţa de a mări presiunea pentru a compensa depunerea de carbon conduce la o depunere mai repede a carbonului şi este dăunătoare pentru schema procesului.

Robertson, R. W. şi Hanesian, D., Ing. Eng. Chem., Process Des. Dev., **14**, nr. 3, iul. 1975, p. 216—221.

Separarea solidelor de lichide. Alegerea filtrului. Filtrarea nămolurilor prezintă de multe ori dificultăţi datorită diferiţilor factori care intervin, din care cauză procesul de filtrare se aplică de obicei numai după o prealabilă testare pe nămoluri sau filtre similare.
Scopul articolului este a servi drept ghid practic la alegerea filtrului adecvat şi la aprecierea factorilor esenţiali de care trebuie să se ţină seamă la selecţie. Ca aspecte principale, se discută: caracteristicile nămolului care influenţează separarea şi filtrarea, factorii care influenţează alegerea filtrului, anume consideraţiile asupra procesului şi asupra cheltuielilor şi funcţionării. În final, se prezintă, în mod comparativ, performanţele, avantajele şi dezavantajele pentru 18 tipuri de filtre.

Blagden, H. R., Processing, aug. 1975, p. 29—33.

Analiza comportării termice a unei instalaţii-pilot pentru topirea zonală a substanţelor organice. A fost studiată comportarea termică a unei instalaţii-pilot pentru topirea zonală a substanţelor organice. Această instalaţie este de concepţie originală şi foloseşte la purificarea unor amestecuri organice prin topire zonală. S-a constatat că rezultatele experimentale obţinute cu instalaţia sînt în bună concordanţă cu datele teoretice de temperatură. S-a dat atenţie influenţei temperaturii lichidelor termice şi duratei ciclului asupra vitezei de avansare a frontului de topire şi de solidificare.

De Santis, R., Marelli, L. şi Toro, L., Ing. Chem. Ital., **11**, nr. 6, iun. 1975, p. 100—104.

Proiectarea unităţilor pentru nămoluri activate. Proiectarea unităţilor pentru nămoluri activate pentru tratarea materialelor biologice necesită multă flexibilitate datorită faptului că unii parametri operaţionali — concentraţia în material necunoscut, curgerea apei efluente, concentraţia contaminanţilor, reacţiile biologice — nu pot fi exact precizate. Asemenea greutăţi pot fi învinse şi unităţile proiectate adecuat dacă se ţine seamă de date operaţionale ale unor unităţi similare.
În articol se discută cîteva aspecte ale sistemelor de nămoluri activate — temperatura, populaţia de microorganisme, tipul de nămol — şi procedura de proiectare, care trebuie să ţină seamă de timpul de şedere, producerea nămolului, vîrsta nămolului, necesarul în oxigen, necesarul în azot şi fosfor, corecţia de temperatură.
În final, se dă un exemplu practic de calcul.

Thomson, S. Y., Hydrocarbon Processing, aug. 1975, p. 99—102.

Transferul de căldură şi de masă între aer şi apă. Pentru o mai bună înţelegere a proceselor de transfer de căldură şi de masă în schimbătoarele de căldură de expansiune directă, cu suprafaţă de transfer se discută: procesele de transfer între aer şi apă în contact direct, aplicînd relaţia lui Lewis; utilizarea diagramelor psicrometrice în cazul contactului direct şi în prezenţa unor suprafeţe de transfer metalice; folosirea diagramelor psicrometrice combinate la rezolvarea problemelor de transfer de căldură şi de masă cu aplicare la calculul serpentinelor de răcire cu apă a condensatoarelor.

Gustavo, A., Revista Tecnologica, nr. 6, 1974, p. 25—44.

COROZIUNE

Protecţia, lipsită de plumb, contra ruginii. În ultimii ani, într-un mare număr de state s-au emis dispoziţii care interzic folosirea vopselelor care conţin plumb, ţinînd seamă de toxicitatea manifestată de compuşii de plumb. Asemenea vopsele sînt utilizate în special pentru protecţia pieselor contra ruginii. Pentru a fi înlocuite cu alte vopsele, lipsite de plumb, acestea trebuie să îndeplinească o serie de condiţii, care sînt indicate în articol. Sînt discutate diferite posibilităţi de protecţie contra ruginii. Cea mai eficace pare să fie stabilizarea ruginii, care se bazează pe trecerea ruginii (oxihidroxid de fier) în magnetită. Aceasta aderă de piesă împiedicînd corodarea ei de către rugină. Transformarea ruginii se face printr-o dublă vopsire cu un primer stabilizant pentru rugină, după care urmează încă o vopsire protectoare. Ea se aplică atunci cînd protecţia catodică cu praf de zinc nu este posibilă din cauza îndepărtării prealabile, critice, a ruginii.

Maass, W. R., Seifen-Fette-Öle-Wachse, **101**, nr. 13, aug. 1975, p. 376—378.

Posibilităţi de combaterea coroziunii cu inhibitori de coroziune. Dintre toate posibilităţile de combatere a coroziunii, cele mai mari aplicaţii în tehnică au procedeele bazate pe crearea unei bariere între metal şi mediul coroziv. Inhibitorii de coroziune acţionează prin încetinirea vitezei de coroziune în urma adăugării lor, în cantităţi mici, în mediul corodant.
În articol se descrie prevenirea coroziunii prin folosirea de inhibitori. Este tratată, separat, coroziunea în prezenţă de oxigen şi coroziunea în mediu lipsit de oxigen, pentru fiecare caz indicîndu-se inhibitorii adecuaţi.
Ca domenii speciale de folosire a inhibitorilor de coroziune sînt arătate: industria petrolului şi a gazelor naturale, tehnologia apelor, exemple de protecţie anticorozivă temporară, auxiliari pentru tratamentul metalelor, circuite pentru răcirea apei etc.
Se atrage atenţia că folosirea inhibitorilor de coroziune presupune o foarte minuţioasă analizare prealabilă a eventualelor cauze de coroziune.

Hoffman, H., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **10**, nr. 13., aug. 1975, p. 373—376.

CHIMIE ANORGANICĂ

Chimia combinaţiilor taliu—metal. În ultimul timp, chimia combinaţiilor taliu—metal a înregistrat o mare dezvoltare. Se cunosc combinaţii de taliu (III)—metal tranziţional de tip T^I $(MLn)_3$ de la elementele triadei cromului, precum şi de la mangan şi cobalt. Pentru ele, este tipică reacţia de echilibru redox:

$$Tl^{III}\ (MLn)_3 \rightleftharpoons Tl^{I}MLn + (MLn)_2$$

Combinaţiile de tip $Tl^{I}MLn$ erau considerate — cu excepţia tetracarbonilcobaltatului de taliu (I) — a fi nestabile, deoarece disproporţionarea lor conduce la taliu şi combinaţii de taliu (III).

$$3\ Tl^{I}MLn \rightarrow 2Tl + Tl^{III}(MLn)_3$$

Cercetări recente au arătat, însă, că deşi această disproporţionare este determinată pentru chimia combinaţiilor taliu (I)—metal tranziţional, ea nu exclude identificarea spectroscopică şi chiar izolarea combinaţiilor respective de taliu (I) atunci cînd în sistem se introduc anumiţi anioni complecşi de metale tranziţionale şi cînd se respectă anumite condiţii de reacţie. Determinant pentru stabilitatea combinaţiilor este bazicitatea anionului complex de metal tranziţional.
În articol sînt discutate, în afară de combinaţiile taliu—siliciu, taliu—germaniu şi taliu—staniu — ca exemple de combinaţii de tip taliu—metal din grupa principală —, combinaţiile taliu-crom, taliu—molibden, taliu—wolfram, taliu—mangan, taliu-fier, taliu—cobalt şi taliu—platină — ca exemple de combinaţii de tip taliu—metal tranziţional.
Articolul are 62 de referinţe bibliografice.

Walther, B. şi Albert, H., Z. Chem. **15**, nr. 8, aug. 1975, p. 293—301

Descompunerea sulfatului de calciu într-un reactor cu două zone. Pe un reactor de laborator a fost stabilită o nouă metodă, de interes industrial, pentru descompunerea sulfatului de calciu. În reactor, cu pat fluidizat, au fost create două zone: în partea inferioară, o zonă reducătoare, prin combustie parţială de gaz natural şi în partea superioară, o zonă oxidantă, prin adăugare de aer secundar, astfel încît — datorită circulării naturale prin sistem — solidele au fost reduse şi oxidate alternativ.
Sulfatul de calciu — sub formă de ghips sau anhidrit — a fost descompus în domeniul de temperaturi 1910—2230°F. S-a constatat că la temperaturi de la 1100°F, desulfurarea este de 98—99%; la temperaturi mai scăzute, ea este mai mică. Conversia în sulfură de calciu este, însă, completă în domeniul de temperaturi studiat. Varul rezultat este, în esenţă, lipsit de sulfură de calciu.

Procedeul poate fi aplicat industrial pentru descompunerea sulfatului de calciu existent sub formă de reziduuri sau produse secundare sau sub formă de minereuri.

Swift, W. M., şi Wheelock, T. D., Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., **14**, nr. 3, iul. 1975, p. 323—327.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Apa oxigenată: obţinere şi proprietăţi. În articol sînt prezentate procedeele de obţinere a apei oxigenate: acţiunea acidului sulfuric asupra peroxidului de bariu — prima metodă de preparare a apei oxigenate aplicată mai întîi în laborator şi apoi pe scară industrială — prin electroliza acidului sulfuric, prin electroliza sulfatului acid de amoniu, procedeul din antrochinonă şi procedeul din propanol. Sînt indicate concentraţiile apei oxigenate, realizate după aceste procedee şi capacităţile de producţie ale unor unităţi din Germania. În final sînt menţionate cîteva aspecte privind comportarea şi utilizarea apei oxigenate.

Osteroth, D., Chem. Labor Betrieb, aug. 1975, p. 310—311.

Producţia şi utilizarea CO. Monoxidul de carbon poate fi generat în condiţii economice în gazeificatoare cu zgurificare a cenuşei, folosind drept fondant, calcarul. Gazele fierbinţi se folosesc într-un generator de abur, după care parcurg treptele de epurare (de gudroane, benzen şi sulf) şi de concentrare prin procedeul Cosorb (prin absorbţie în $CuAlCl_4$). Instalaţia urmează să se amplaseze în apropierea unei mine de cărbuni, urmînd ca CO să fie transportat prin conductă la locul de consum, unde va putea fi folosit în sinteza chimică, drept combustibil sau agent reducător în industria metalurgică. Din calcule rezultă că pentru transportul CO pe o distanţă de 700 km nu se consumă decît 13% din puterea calorifică a CO. Procedeul propus prezintă avantaje sensibile faţă de procedeul de gazeificare Lurgi-Frankl.

Walker, D. G., Chemtech, mai 1975, p. 308—311

CHIMIE ORGANICĂ

Concentrarea şi purificarea enzimelor prin ultrafiltrare. Zemurile de fermentare conţinînd α-amilaze şi proteaze pot fi concentrate prin ultrafiltrare de circa 20 ori. În decursul acestui proces debitul de permeat, dependent de temperatura şi viteza liniară, rămîne la un nivel suficient de ridicat, iar impurităţile solubile se elimină în proporţie de 75—80%. Viscozitatea concentratului rămîne relativ scăzută, iar pierderile de enzime sînt neînsemnate. În timpul procesului se formează o a doua membrană care în final frînează procesul.

Wallander, P., Linke, M., Linke, Y., Kemia-Kaiu, **2**, nr. 8, aug. 1975, p. 373—376.

Hidrogenarea asimetrică a cetonelor. Cataliza omogenă asimetrică va oferi industriei chimice posibilitatea de a evita sau reduce numărul gazelor costisitoare din tehnologiile de obţinere a substanţelor optic activ. S-a verificat posibilitatea obţinerii cu randamente bune a alcoolilor secundari optic activi prin hidrogenare catalitică folosind complecşi ai rodiului cu fosfine asimetrice (metil-o-anisil ciclohexilfosfină, fenilmetilizopropilfosfină, fenil-n-decilfosfină, fenilmetil-*o*-anisil fosfină). Puritatea optică a alcoolilor obţinuţi scade odată cu creşterea temperaturii sau a presiunii.

Solodar, J., Chemtech. iul. 1975, p. 421—423.

Influenţa unei baze asupra carbonilării iodbenzenului catalizate de negru de platină. A fost studiată carbonilarea iodbenzenului cu oxid de carbon şi metanol în prezenţă de negru de platină — care s-a dovedit un catalizator foarte activ — şi a unei baze — acetat de potasiu, trietilamină sau tributilamină. Produsul reacţiei este benzoat de metil. S-a constatat că randamentul în benzoat de metil creşte cu creşterea cantităţii de acetat de potasiu. Eficacitate manifestă şi trietilamina sau tributilamina (spre deosebire de piridină, care are eficacitate mai slabă, ducînd la un amestec de produse de reacţie). Randamentul în benzoat de metil este independent de cantitatea de metanol atunci cînd raportul molar metanol: iodbenzen este mai mare de 3.

Studii cinetice asupra carbonilării arată că adiţia oxidativă a iodbenzenului la complexul de paladiu (0) este etapa determinantă de viteză şi că bazele influenţează considerabil această etapă.

Ito, T., Mori, K., Mizoroki, Z. şi Ozaki, A., Bull. Chem. Soc. Japan, **48**, nr. 7, iul. 1975, p. 2091—2094.

MEDICAMENTE

Stabilitatea la amphetaminil. Sinteze cu amphetaminil. Există diferite păreri cu privire la stabilirea amphetaminilului, un derivat de α-aminonitril, respectiv α-fenil-α- [(1-metil-2-fenil)-etilamino]acetonitril.

Cercetările efectuate de autor au arătat că produsul este stabil în condiţiile preparative experimentale; el nu este sensibil nici faţă de acizi, nici faţă de baze.

Amphetaminilul poate fi trecut cu uşurinţă într-o serie de derivaţi, ca de exemplu în acilderivaţi — care se pot hidroliza, dînd α-aminoacizii respectivi—, în hidantoină, în amidă — prin oxidare cu apă oxigenată, în mediu alcalin — etc. Asemenea comportare, în condiţii mai energice sau mai blînde, nu pledează pentru o scindare a amphetaminilului în organism. Se prezintă descrierea încercărilor efectuate.

Klosa, J., Arzneim.-Forsch. (Drug Res.), **25**, nr. 8, aug. 1975, p. 1252—1258.

Solubilizarea glucocorticoizilor cu polietilenglicol-esteri ai glicerinei cu acizi graşi. II. Comunicare cu privire la aplicarea unor agenţi de solubilizare drept auxiliari la obţinerea de medicamente. S-a urmărit influenţa structurii moleculare a medicamentelor asupra diferiţilor parametri ai solubilizării. Drept medicamente au fost aleşi următorii glucocorticoizi: hidrocortizonă, acetat de hidrocortizonă, capronat de hidrocortizonă, prednisolonă, acetat de prednisolonă, prednison, metilprednisolonă şi acetat de metil-prednisolonă. S-au ales şase tenside de tip polietilenglicol-esteri ai glicerinei cu acizii graşii, lauric, stearic, oleic şi un amestec de tenside.

S-a constatat că modificările în structura chimică a glucocorticoizilor influenţează diferenţiat solubilizarea. Astfel, glucocorticoizii cu un coeficient de repartiţie redus sînt solubilizaţi cu atît mai slab cu cît acest coeficient este mai mare. Cel mai bun agent de solubilizare s-a dovedit polietilenglicol -stearat de glicerină.

Thoma, K., şi Pfaff, G., Pharm. Ind., 37, aug. 1975, p. 641—644.

ANTIDĂUNĂTORI

Adsorbţia fungicidelor benzimidazolice pe suprafeţe de montmorillonit şi argile caolinice. Derivaţi ai benzimidazolului au fost introduşi ca fungicide de sistem capabili să controleze un spectru larg de dăunători de plante. Nu este, însă, cunoscut bine mecanismul după care aceste produse sînt legate şi/sau degradate în sol. Eficienţa tratării solului cu fungicide benzimidazolice, adică mişcarea şi persistenţa acestor chimicale în sol, par să fie dependentă de interacţiunea lor cu suprafeţe de argile.

În lucrare a fost studiată influenţa *p*H-ului asupra adsorbţiei pe montmorillonit şi argile caolinice a unor derivaţi benzimidazolici tiabendazol, esterul metilic al acidului 2-benzimidazolcarbamic şi benzimidazolul.

Pe baza izotermelor de adsorbţie a primilor doi compuşi pe bentonite de Ca şi de Na, s-a observat că o creştere a aciditătii suspensiei soluţiei de fungicid duce la o slabă creştere a adsorbţiei antidăunătorului pe argilă. Forma curbelor de adsorbţie la bentonite de Ca, la diferite valori de *p*H, sînt similare curbelor de titrare simple, cu un punct mediu avînd 2,5—3,5 unităţi *p*H peste pK_a-ul a fungicidelor respective. În cazul tiabendazolului, adsorbit pe caolinul de Na, punctul mediu este apropiat de valoarea pK_a. Esterul metilic al acidului 2-benzimidazolcarbamic nu este adsorbit pe argile caolinice nici la *p*H = 2.

Se conclude că adsorbţia pe suprafaţa argilelor are loc prin protonarea moleculelor bazice. Protonarea şi adsorbţia nu

sînt, însă, legate direct de bazicitatea moleculelor. O creştere a concentraţiei de $CaCl_2$ duce la o descreştere a adsorbţiei tiabendazolului şi esterului metilic al acidului 2-benzimidazol-carbamic pe bentonita de Ca. Ambele fungicide, în soluţii apoase, sînt adsorbite pe MgO, dar nu pe Al_2O_3. Descreşterea *p*H-ului suspensiei de montmorillonit conduce la o creştere a cantităţii de MgO adsorbit pe suprafaţa argilei.

Aharonson, N. şi Kafkafi, U., J. Agric. Food Chem., **23**, nr. 3, mai-iun., 1975, p. 434—437.

Esteri ai acizilor sulfonici ca derivativi pentru analiza prin cromatografia de gaze a pesticidelor carbamatice. Este descrisă prepararea unor esteri ai unor cloruri de sulfonil (sulfonaţi) prin reacţia dintre pesticide carbamatice cu cloruri de benzensulfonil halogenate. Aceşti compuşi se pot prepara cu uşurinţă pe scară micro, pot fi analizate lesne prin cromatografia de gaze şi răspund satisfăcător la detectare prin captură de electroni (la nivel 1 pg). De asemenea se pot detecta prin fotometrie în flacără (la nivel 10 ng).

Este descrisă o metodă analitică, simplă, pentru analiza carbamaţilor, care poate fi aplicată şi la analiza solurilor. Sensibilitatea metodei este 5 p.p.m.

Noye, H. A., J. Agric. Food Chem. **23**, nr. 3, mai-iun. 1975, p. 415—418.

LACURI ŞI VOPSELE

Încercări pentru dezvoltarea intensităţii culorii şi descrierea cantitativă a procesului de dispersie. Sînt prezentate încercările pentru descrierea — pe bază de modele matematice — a desfăşurării în timp a procesului de dispersie şi indicate căile pentru o prezicere cantitativă. Încercările au fost astfel dirijate încît, prin varierea pigmentului, liantului şi agregatului de dispersie, să se cuprindă un domeniu mai mare, încît concluziile la care se ajunge să aibă anumit caracter reprezentativ şi pentru alte probleme de dispersie.

Klaeren, A. şi Völz, H. G., Farbe Lack, **81**, nr. 8, aug. 1975, p. 709—716.

Caracterizarea suprafeţelor pigmenţilor şi materialelor de umplutură prin adsorbţie gravimetrică şi desorbţie programată de temperatură. Pentru o mai bună caracterizare a suprafeţelor solidelor a fost elaborată o metodă cu ajutorul căreia — pe bază de măsurători de echilibru, cît şi de măsurători cinetice de adsorbţie şi desorbţie — se pot stabili parametrii ce descriu suprafaţa solidelor în domeniu molecular.

În articol, se prezintă stabilirea acestor parametri în cazul SiO_2 pirogen (cu suprafaţă specifică de 200 m^2/g), de mare puritate şi modificat chimic. Se arată că există nouă tipuri de grupe OH ca centre de adsorbţie, pe care H_2O este adsorbită în două stări de adsorbţie; numai una din acestea reacţionează la modificarea chimică cu polistiren. Din măsurătorile de termodesorbţie programată rezultă existenţa a patru energii de activare pentru desorbţia apei de pe suprafaţa de Aerosil-200, iar din măsurătorile termogravimetrice se poate indica şi cantităţile de apă respective.

Sînt prezentate: aparatura de termodesorbţie programată izotermele de adsorbţie pentru SiO_2/H_2O, curba de termodesorbţie programată pentru SiO_2/H_2O etc.

Hellvig, G., Farbe Lack, **81**, nr. 8, aug. 1975, p. 705—708.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea arseniului şi antimoniului prin cromatografie în faza gazoasă folosind un sistem de emisie spectrometrică de microunde. Metoda de analiză se bazează pe cristalizarea simultană a Sb^{3+} şi As^{3+} cu tionalid şi reacţia precipitatului cu bromură de fenil-magneziu. După descompunerea excesului de bromură, trifenilarsina şi stibina formate se extrag în eter şi se cromatografiază pe o coloană. Determinarea As şi Sb se face cu un detector cu microunde montat la ieşirea coloanei. Limita de detecţie este de 20 pg, pentru As, şi de 50 pg, pentru Sb, iar sensibilitatea este de 50 şi, respectiv 125, ng/l, pentru probele de apă, şi 30 şi, respectiv, 75 ng/l, pentru probele solide. Eroarea relativă variază de la 1,7 la 10%, iar abaterea relativă standard, de la 2,6 la 7,1%. Metoda serveşte la determinarea As şi Sb din cărbune, cenuşi, apă dulce şi apă salină, ca şi din ţesuturile biologice şi vegetale.

Talmi, Y. şi Norvell, V. E., Anal. Chem. (London), **47**, nr. 9, aug 1975, p. 1510—1516.

Prelucrarea teoretică a răspunsului dinamic a electrozilor cu membrana ion-selectivi. Modelul teoretic elaborat pentru descrierea teoretică a electrozilor cu membrană ion-selectivi a condus la o funcţie exponenţială timp-răspuns. Viteza de răspuns depinde în principal de viteza de agitare şi de sensul variaţiei activităţii probei. În cazul membranelor de transport, capacitatea de extracţie constituie un parametru suplimentar care determină timpul răspuns. Măsurătorile efectuate pe electrozi membrană K^+-selectivi s-au dovedit în perfectă concordanţă cu rezultatele teoretice şi confirmă clar comportarea deosebită a membranelor de transport.

Morf, W., Lindner, E. şi Simon, W., Anal. Chem. (London) **47**, nr. 9, aug. 1975, p. 1596—1601.

APE REZIDUALE. POLUARE

Determinarea substanţelor organice în soluţii apoase diluate. O nouă tehnică de analiză a fost elaborată pentru identificarea şi determinarea acelor poluanţi organici stabili din apele reziduale, prezenţi în cantităţi minime, ce nu pot fi determinaţi prin metodele folosite pînă acum. Noul procedeu se bazează pe concentrare, de 500 ori, a probelor de apă prin distilare în vid, sub 30°C, urmată de liofilizare; aceasta permite pe de o parte să se evite reacţiile secundare şi descompunerea componentelor, iar pe de altă parte, ajustarea probei finale la factorul de concentraţie dorit. Reziduul liofilizat se dizolvă în eluentul cromatografic, se supune centrifugării şi se analizează pe un cromatograf schimbător de ioni cu o putere mare de rezoluţie, dotat cu detector în UV. Noua metodă a permis identificarea a 36 substanţe, în efluenţii din instalaţiile de tratare primară a apelor, din care 23 prezente în concentraţii de 2—190 μg/l. În efluenţii din instalaţiile de tratare secundară a apelor reziduale au fost identificate nouă substanţe, dintre care opt prezente în concentraţii de 5—90 μg/l.

Jolley, R., Katz, S., Mrochek, J. E., Wilson-Pitt, W., şi Rainey, WT. Chemtech, mai 1975, p. 312—318.

Aparat cu mai multe trepte pentru luarea probelor de aer poluat cu mercur. În cadrul elaborării unei metode adecvate pentru determinarea conţinutului de mercur sub formă de particule, vapori şi compuşi organo-metalici din mediul industrial a fost realizat un aparat cu mai multe trepte pentru luarea probelor de aer. Aceasta constă dintr-un filtru preliminar, care reţine particulele de mercur, şi un tub cu două compartimente, primul cu sită de carbon şi al doilea cu cromosorb P argintat, pentru reţinerea compuşilor organometalici şi a vaporilor de mercur. Dozarea mercurului se face prin desorbţie din tub într-un detector de absorbţie atomică fără flacără. Aparatul permite detectarea a 0,3 ng mercur, cu o abatere standard de ±5%.

Trujillo, P. E., şi Compbell, E. C., Anal. Chem. (London), **47**, nr. 9, aug. 1975, p. 1629—1634.

DIVERSE

Energie din deşeuri. Deşeurile urbane — gunoaiele menajere şi nămolurile de canalizare — generează, prin macerare anaerobă în prezenţa unor culturi de microorganisme, metan, bioxid de carbon, acizi graşi inferiori etc. Reacţiile biochimice sînt extrem de complexe, dar tehnologia este relativ simplă şi permite gazeificarea masei organice fără adaos de alţi reactivi. În afară de aceasta, în comparaţie cu alte procedee, cum sînt piroliza şi hidrogazeificarea, procedeul de fermentare necesită temperaturi scăzute şi furnizează gaze cu o compoziţie mai apropiată de gazele naturale. Institutul pentru tehnologia gazului din S.U.A. a propus construirea unei uzine experimentale, care, pe lîngă generarea de energie, va permite şi rezolvarea problemei deşeurilor urbane. S-a calculat că o tonă de deşeuri poate genera un echivalent de 0,17 t ţiţei.

* * * Petroleum Economist, **42**, nr. 8, aug. 1975, p. 311.

Index alfabetic pe autori pe anul 1975

A

Abrudean, M., nr. 6, p. 485
Ádám, J., nr. 12, p. 997
Albert, F. M., nr. 11, p. 902
Albrecht, B., nr. 5, p. 367
Alistar, A., nr. 3, p. 200
Anastasiu, St., nr. 5, p. 367
Anders, K., nr. 8, p. 635
Andreescu, Gh., nr. 7, p. 545, nr. 9, p. 740
Andreescu, Gh., nr. 12, p. 981
Andrei, C., nr. 10, p. 847
Andrei, G., nr. 7, p. 541
Angelescu, Em., nr. 9, p. 719
Anghelache, I., nr. 11, p. 962
Angelov, V.S., nr. 6, p. 458
Antonescu, I, nr. 9, p. 740, nr. 11, p. 943
Apostolache, S., nr. 3, p. 237
Apostolescu, M., nr. 9, p. 733
Aradi, A., nr. 12, p. 997
Atanasiu, F., nr. 8, p. 669
Atanasiu, I. A., nr. 1, p. 36, nr. 2, p. 132, nr. 3, p. 218, nr. 5, p. 379, nr. 7, p. 567, nr. 11, p. 920
Axente, D., nr. 6, p. 485

B

Badea, L., nr. 1, pag. 45, nr. 3, p. 209, nr. 4, p. 300, nr. 5, pag. 384, nr. 11, p. 925
Badea, S., nr. 8, p. 677, nr. 10, p. 863
Badev, A. T., nr. 4, p. 287, nr. 6, p. 458
Baiulescu, G. E., nr. 3, p. 253, nr. 5, p. 429, nr. 7, p. 603 nr. 9, p. 764, nr. 11, p. 952, nr. 12, p. 1051
Balaban, C., nr. 2, p. 138
Balasanian, I., nr. 4, p. 294, nr. 6, p. 475, nr. 9, p. 744, nr. 10, p. 832
Balica, Gh., nr. 5, p. 424
Baltă, E., nr. 9, p. 776
Baltă, P., nr. 9, p. 776
Barca, F., nr. 10, p. 853
Bay, E., nr. 7, p. 564
Bălan, L., nr. 5, p. 424
Bălan, M., nr. 2, p. 145, nr. 6, p. 502
Bănăţeanu, Gh., nr. 10, p. 863
Bărbulescu, N., nr. 11, p. 893
Băsceanu, M., nr. 7, p. 612, nr. 8, p. 689
Băldea, A., nr. 6, p. 485
Bejan, C., nr. 4, p. 335
Belcea, I, nr. 4, p. 300
Belcher, R., nr. 1, p. 59
Biceagă, V., nr. 7, p. 541
Binder, A., nr. 11, p. 915
Birsen, Ge., nr. 6, p. 512
Boboş, L. D., nr. 10, p. 842
Bocăneci, C., nr. 8, p. 665
Bogdanski, S. L., nr. 1, p. 59
Bohîlţea, C., nr. 8, p. 661
Boian, P., nr. 11, p. 915
Bornaz, C., nr. 11, p. 902
Bratu, Em. A., nr. 2, p. 136, nr. 12, p. 1007
Bucur, V., nr. 5, p. 426
Bulac, E., nr. 8, p. 689, nr. 12, p. 1043
Burghelea, V., nr. 5, p. 367
Butnaru, A., nr. 7, p. 550

C

Calistru, C., nr. 2, p. 116, nr. 4, p. 294, nr. 9, p. 744, nr. 12, p. 1033
Catană M. R., nr. 6, p. 480
Căldăraru, H., nr. 5, p. 433
Cătuneanu, R., nr. 1, p. 72, nr. 4, p. 335
Ceauşescu, D., nr. 8, p. 696
Cenuşe, Z., nr. 3, p. 216
Cercel, M., nr. 7, p. 550
Cerchez, M., nr. 1, p. 49
Chifu, E., nr. 11, p. 905
Chirilă, F., nr. 10, p. 847
Ciufan, M., nr. 9, p. 719
Ciuhandu, Gh., nr. 12, p. 1038
Ciureanu, N., nr. 12, p. 1047
Cîrloganu, C., nr. 5, p. 361
Cîndea, M., nr. 11, p. 905
Cociaşu, C., nr. 1, p. 14, nr. 4, p. 286
Cohn, M., nr. 12, p. 993, p. 1050
Colios, E., nr. 8, p. 680
Coman, B., nr. 2, p. 129
Constantinescu, D., nr. 7, p. 567, nr. 11, p. 920
Constantinescu, Gh., C., nr. 3, p. 255
Constantinescu, I., nr. 10, p. 853
Constantinescu, M., nr. 2, p. 132, nr. 5, p. 379
Constantinescu, T., nr. 11, p. 952
Corciovei, M., nr. 7, p. 545, nr. 12, p. 981
Cörmös, D. C., nr. 2, p. 112, nr. 5, p. 375
Cornea, P., nr. 7, p. 599
Coşofreţ, V. V., nr. 5, p. 429, nr. 12, p. 1051
Crăciun, I., nr. 8, p. 692
Craiu, C., nr. 1, p. 45
Cristescu, C., nr. 5, p. 429, nr. 10, p. 870
Csonka-Horvai, I., nr. 10, p. 842
Curievici, I., nr. 9, p. 747
Cursaru, F., nr. 9, p. 780
Cutcutache, A., nr. 4, p. 300

D

Dacin, E., nr. 2, p. 145, nr. 6, p. 502
Danciu, E., nr. 12, p. 1007
Daneş, F., nr. 1, p. 20, nr. 6, p. 462
Daneş, S., nr. 1, p. 20, nr. 6, p. 462
Dăescu, A., nr. 8, p. 689
Deceanu, T. I., nr. 7, p. 605
Despa, St., nr. 10, p. 818
Dima, M., nr. 10, p. 822
Dimitrov, D. I., nr. 4, p. 278, nr. 6, p. 458
Dincă, I., nr. 2, p. 97
Dinu, A., nr. 7, p. 552
Dobre, R., nr. 1, p. 10, nr. 4, p. 313, nr. 6, p. 495
Doca, N., nr. 2, p. 169
Draganov, A., nr. 2, p. 102
Drimuş, I., nr. 1, p. 10, nr. 2, p. 108, nr. 11, p. 908
Dumitrescu, P., nr. 5, p. 388
Dumitrescu, N., nr. 2, p. 160
Dumitrescu, V., nr. 2, p. 160, nr. 9, p. 761
Dutkai, E., nr. 5, p. 371

E

Ene, R., nr. 7, p. 578
Enescu, N., nr. 5, p. 407

F

Farcaş, I., nr. 10, p. 818
Fedin, T., nr. 10, p. 863
Feldhaus, R., nr. 8, p. 635
Firoiu, C., nr. 4, 308
Floarea, M., nr. 2, p. 108
Florescu, M., nr. 1, p. 1
Floru, L., nr. 6, p. 453, nr. 9, p. 725
Fodor, L., nr. 9, p. 783
Frăţiloiu, R., nr. 12, p. 981
Frunză, E., nr. 12, p. 923
Fuller, R., nr. 3, p. 263

G

Georgescu, L., nr. 8, p. 658
Georgescu, M., nr. 4, p. 338
Georgescu, O., nr. 10, p. 847
Gheorghiu, E., nr. 12, p. 1050
Ghonaim, S. A., nr. 1, p. 59
Gocan, S., nr. 11, p. 950
Goidea, D., nr. 7, p. 541
Gologţiu, T., nr. 9, p. 733
Gothard, F. A., nr. 3, p. 214
Grigorescu, A., nr. 11, p. 930
Grigoriu, D., nr. 10, p. 818
Grigoriu, I., nr. 2, p. 116, nr. 4, p. 294, nr. 6, p. 475, nr. 9, p. 744, nr. 10, p. 832
Gruia, M., nr. 8, p. 635
Grunichevici, E., nr. 12, p. 1047
Grünwald, E., nr. 6, p. 471

H

Hagiu, C., nr. 12, p. 1003
Hopîrtean, E., nr. 2, p. 167, nr. 6, p. 518, nr. 10, p. 872
Horescu, I., nr. 3, p. 195
Hosu, Al., nr. 7, p. 599
Hussein, A., nr. 2, p. 102

I

Iatan, R. I., nr. 12, p. 1029
Ilie, S., nr. 5, p. 414
Iliuţă, I., nr. 11, p. 908
Ioachimescu, O., nr. 7, p. 560, nr. 12, p. 1034
Ionescu, Fl., nr. 6, p. 523
Ionescu-Bălceşti, M., nr. 4, p. 300
Ionescu-Homoriceanu, Ş. I., nr. 1, p. 56, nr. 3, p. 241
Iordache, C., nr. 12, p. 1024
Iordache, I., nr. 4, p. 338
Iordache, O., nr. 2, p. 136, nr. 8, p. 658, nr. 12, p. 1014
Iosof, V., nr. 8, p. 680
Iovu, M., nr. 10, p. 805
Iulian, O., nr. 4, p. 308

J

Jianu, I., nr. 1, p. 65, nr. 8, p. 700
Jumanca, V., nr. 4, p. 273
Jinescu, Gh. I., nr. 2, p. 138
Jinescu, V. V., nr. 3, p. 221, nr. 5, p. 394, nr. 7, p. 582, nr. 9, p. 751
Jurat, M., nr. 10, p. 872
Jurubiţă, S., nr, 7, p. 550, nr. 12, p. 991

K

Kalmuţchi, G., nr. 2, p. 164, nr. 5, p. 436, nr. 6, p. 514, nr. 8, p. 677
Kiss, L., nr. 1, p. 75

L

Laiber, V., nr. 11, p. 930
Lazăr, C., nr. 10, p. 870
Leca, M., nr. 3, p. 187
Lipkovics, R., nr. 4, p. 338, nr. 9, p. 740
Liptay, G., nr. 2, p. 149
Liteanu, C., nr. 2, p. 167, nr. 6, p. 518
Luca, C., nr. 3, p. 251, nr. 6, p. 512, nr. 11, p. 946
Ludoşan, E., nr. 9, p. 756
Luncescu, M., nr. 9, p. 737
Lupşa, I., nr. 1, p. 6
Lupu, A., nr. 2, p. 108
Lupu, M. D., nr. 8, p. 639
Luţă, S., nr. 12, p. 1038

M

Manea, M., nr. 2, p. 145, nr. 6, p. 502
Manoliu, C., nr. 5, p. 418, nr. 9, p. 768, nr. 11, p. 959, nr. 12, p. 1043
Marica, M., nr. 7, p. 550, nr. 12, p. 991
Marin, M., nr. 9, p. 719
Massalscky, T., nr. 10, p. 818
Maşa, A. I., nr. 6, p. 518, nr. 10, p. 872
Mátyás, C., nr. 1, p. 40
Maurer, E., nr. 5, p. 367
Mavrodin, Al., nr. 12, p. 986
Mavrodin-Tărăbic, M., nr. 7, p. 555, nr. 10, p. 827
Medeleanu, V., nr. 2, p. 169
Meghea, A., nr. 4, p. 283, p. 329
Mihalcu-Drăgănoiu, M., nr. 1, p. 20
Mihalka, S., nr. 8, p. 680, nr. 10, p. 875
Mihail, R., nr. 8, p. 648, nr. 12, p. 1024
Mihăilescu, M., nr. 9, p. 740
Moldovan, I., nr. 9, p. 728
Moldovan, T., nr. 4, p. 329
Molnar, I. A., nr. 2, p. 157
Moraru, A., nr. 3, p. 195
Mortu, I., nr. 6, p. 523
Moşescu, N., nr. 2, p. 164, nr. 4, p. 342, nr. 8, p. 677
Muja, I., nr. 7, p. 545, nr. 10, p. 810, nr. 12, p. 981
Munteanu, I., nr. 5, p. 436
Murgu, D., nr. 5, p. 402
Murgu, Z., nr. 5, p. 402
Murgulescu-Drăgoi, S., nr. 1, p. 31

N

Nagacevschi, V., nr. 9, p. 747
Naşcu, H., nr. 7, p. 599
Neamţiu, I., nr. 3, p. 261
Neaţu, V., nr. 10, p. 853
Neaţă-Bălescu, M., nr. 1, p. 36, nr. 3, p. 218
Negoiu, D., nr. 3, p. 200, nr. 8, p. 639
Neniu, C., nr. 12, p. 1038
Nicolae, A., nr. 11, p. 893
Niculescu, C., nr. 5, p. 426
Niculescu, I., nr. 4, p. 335
Niederkorn, I., nr. 1, p. 40
Nistreanu, V., nr. 9, p. 764
Niţelea, I., nr. 7, p. 550
Niţu, V., nr. 7, p. 564
Nowak, S., nr. 8, p. 635

O

Obogeanu, F., nr. 7, p. 545
Olaru, M., nr. 7, p. 612
Olteanu, I., nr. 12, p. 1029
Onaca, I., nr. 7, p. 555, nr. 10, p. 827
Oniciu, L., nr. 10, p. 842

P

Panait, C., nr. 4, p. 283
Panovici, I., nr. 9, p. 768
Pany, V., nr. 9, p. 783
Paralescu, I., nr. 6, p. 507
Paul, R., nr. 12, p. 1024
Pavel, D., nr. 5, p. 388
Păsculescu, M., nr. 5, p. 436
Păunescu, M., nr. 7, p. 582
Păun, V., nr. 6, p. 523
Păucescu, St. D., nr. 5, p. 433
Pârvănescu, H., nr. 5, p. 424
Peculea, M., nr. 3, p. 228
Pentek, Ge., nr. 6, p. 523
Petcov, L., nr. 12, p. 993
Petrescu, S., nr. 4, p. 289, nr. 9, p. 737, nr. 10, p. 814
Petrescu, V., nr. 4, p. 289, nr. 9, p. 737, nr. 10, p 814
Petrilă, C., nr. 12, p. 1003
Pîrlog, C., nr. 3, p. 200
Pîrligraş, Ec., nr. 5, p. 414
Pleşu, V., nr. 9, p. 776
Pop, A., nr. 5, p. 388
Pop, V. I., nr. 1, p. 56, nr. 3, p. 241
Popa, Gr., nr. 2, p. 160, nr. 6, p. 512, nr. 9, p. 761, nr. 10, p. 870
Popa, M., nr. 10, p. 853
Popa, M. V., nr. 7, p. 591, nr. 8, p. 672
Popescu, Al., nr. 7, p. 552, nr. 8, p. 629
Popescu, I., nr. 12, p. 1029
Popescu, P., nr. 4, p. 302
Popescu, R., nr. 10, p. 818
Popescu, S., nr. 3, p. 253, nr. 7, p. 603

Popovici, D., nr. 11, p. 912
Preoteasa, M., nr. 2, p. 105
Peşcaşiu, M., nr. 11, p. 915

R

Radcenco, V., nr. 3, p. 231, nr. 6, p. 489, nr. 11, p. 937
Radeş, M., nr. 5, p. 394
Radovici, O., nr. 8, p. 672, nr. 9, p. 756
Ramonţian, E., p. 327
Răzeşu, Y., nr. 4, p. 322
Renert, M., nr. 12, p.1029
Resmann, A., nr. 10, p. 875
Roman, E., nr. 9, p. 756
Roman, L., nr. 7, p. 564
Roşca, I., nr. 9, p. 733
Rotaru, M. D., nr. 5, p. 433
Rotaru, V., nr. 9, p. 733
Russu, A., nr. 10, p. 822
Russu, R., nr. 8, p. 661,
Rusu, V., nr. 1, p. 75

S

Sapatino, A., nr. 3, p. 251
Savu, C., nr. 8, p. 644
Săndescu, F., nr. 7, p. 608
Săndulescu, D., nr. 3, p. 200, nr. 11, p. 930, nr. 12, p. 1018
Scodigor, C., nr. 9, p. 780
Sdrula, N., nr. 12, p. 1018
Semenescu, Gh., nr. 11, p. 946
Sima, N., nr. 7, p. 573
Siminiceanu, I., nr. 12, p. 1003
Simionescu, T., nr. 1. p. 75
Sîrbu, S., nr. 8, p. 665
Slave, T., nr. 7., p. 550
Smigelschi, O., nr. 10, p. 838
Solacolu, I., nr. 7, p. 555, nr. 10, p. 827
Soleriu, I., nr. 10, p. 832
Spiliadis, A., nr. 11, p. 898
Spiridon, A., nr. 5, p. 367
Stănculescu, C., nr. 7, p. 573
Stănescu, D., nr. 11, p. 915
Stănescu, L., nr. 12, p. 993
Stoian, Gh., nr. 6, p. 523
Stiles, D. A., nr. 1, p. 59
Stejaru, D., nr. 2, p. 164
Stoica, R., nr. 5, p. 367
Stretcu, M., nr. 1, p. 53, nr. 9, p. 756
Szabo, Al., nr. 8, p. 629, nr. 11, p. 912
Szep, Alex., nr. 6, p. 475
Surdeanu, T., nr. 2, p. 112, nr. 5, p. 375

S

Şerban, Gh., nr. 7, p. 541
Şerban, S., nr. 3, p. 195
Şerbănescu, A., nr. 1, p. 68, nr. 9, p. 771, nr. 10, p. 863
Şerbescu, C., nr. 4, p. 322
Ştefan, A., nr. 4, p. 329
Ştefancu, E., nr. 9, p. 733

T

Taşcă-Dănescu, A., nr. 6, p. 507
Tănase, D., nr. 9, p. 737
Tănăsescu, D., nr. 9, p. 787
Tănăsescu, R., nr. 1, p. 49
Tărăbăşan-Mihăilă, C., nr. 9, p. 725
Tăutu, Gr., nr. 7, p. 596, nr. 8, p. 685
Teodorescu, V., nr. 7, p. 605
Tofan, Al., nr. 11, p. 943
Tolan, M., nr. 2, p. 97
Tomi, B., nr. 12, p. 1043
Toma C., nr. 5, p. 436, nr. 7, p. 605
Townshend, A., nr. 1, p. 59
Trifan, M., nr. 2, p. 108
Truşcă, V., nr. 6, p. 514
Tufan, C., nr. 4, p. 322
Tvardochlib, E., nr. 5, p. 402

Ţ

Ţunescu, C. R., nr. 8, p. 644
Ţurcanu, A., nr. 1, p. 49

U

Urseanu, F., nr. 2, p. 105, nr. 6, p. 453, nr. 9, p. 725
Ursu, E., nr. 11, p. 950

V

Varga, B., nr. 12, p. 997
Vasilescu, E., nr. 4, p. 338, nr. 7, p. 560, nr. 12, p. 1034
Vegh, B., nr. 2, p. 160
Veress, E., nr. 2, p. 167
Vieweg, G. H., nr. 8, p. 635
Vintilă, R., nr. 2, p. 105
Vişa, C., nr. 9, p. 728
Vilcu, R., nr. 2, p. 129, nr. 3, p. 216
Vlad, A., nr. 10, p. 847
Vlad, M., nr. 4, p. 329
Vlaicu, C., nr. 11, p. 915
Vlăduţiu, L., nr. 11, p. 898
Viona E., nr. 10, p. 805
Voinov, V., nr. 5, p. 433

W

Woinaroschy, A., nr. 8, p. 648
Wohl, A., nr. 9, p. 728, nr. 12, p. 1059
Wagner, L., nr. 12, p. 993

Z

Zaharia, A., nr. 8, p. 658, nr. 12, p. 1014
Zaharia, C. N., nr. 3, p. 244, nr. 10, p. 859
Zaharia, M., nr. 11, p. 898
Zdrenţu, V., nr. 9, p. 725
Zinz, U., nr. 4, p. 302
Zuchi, Gh., nr. 12, p. 986
Zugrăvescu, Gh. P., nr. 11, p. 959
Zugrăvescu, I., nr. 10. p. 810

Editoriale

* * * Tovarăşa acad. dr. ing. Elena Ceauşescu a primit pe preşedintele Comitetului naţional pentru dezvoltarea tehnică din R. P. Ungară, *1*
* * * Tovarăşa acad. dr. ing. Elena Ceauşescu a primit pe ministrul industriei chimice al R. D. Germane, *1*
Combinatul chimic Craiova: Chemare la marea întrecere socialistă a anului 1975, *1*
Mihail Florescu: 1975 an hotărîtor al cincinalului, repere pentru viitor, *1,1*
* * * Premiul Nobel 1974 pentru chimie, Paul John Flory *1,79*
Ion V. Nicolescu: A învăţa cercetînd şi producînd, *1,81*
* * * Înaltă preţuire pentru cercetarea ştiinţifică românească: Tovarăşa acad. dr. ing. Elena Ceauşescu director general al Institutului Central de Cercetări Chimice, a primit titlul de membru de onoare al Institutului Ecuadorian de Ştiinţe Naturale, *2*
* * * Institutul de cercetări chimice — ICECHIM Bucureşti, distins cu înaltul titlu de „Erou al Muncii Socialiste", *3*
* * * Exprimînd unanim voinţa fierbinte a întregului popor, Marea Adunare Naţională a reales pe tovarăşul Nicolae Ceauşescu preşedinte al Republicii Socialiste România. Jurămîntul preşedintelui Republicii, *3*
* * * Cinstirea fruntaşilor întrecerii: Institutului de cercetări chimice ICECHIM — Bucureşti i-au fost decernate Steagul roşu şi Diploma de onoare de unitate fruntaşă pe ţară în întrecerea socialistă pe anul 1974, *3*
* * * Tovarăşa acad. dr. ing. Elena Ceauşescu a primit delegaţia Academiei de ştiinţe din Japonia, *4*
* * * Sesiunea Adunării generale a Academiei Republicii Socialiste România, *4*
* * * Tovarăşa acad. dr. ing. Elena Ceauşescu — Doctor Honoris Causa al Universităţii din Manila, *5*
* * * Tovarăşa Elena Ceauşescu a primit la Institutul central de cercetări chimice pe tovarăşa Kim Săng E, *5*
* * * Conferirea titlului de Doctor Honoris Causa al Universităţii din Yucatan-Mexic preşedintelui Nicolae Ceauşescu şi tovarăşei Elena Ceauşescu, *6,449*
Cuvîntarea preşedintelui Nicolae Ceauşescu, *6,449*
* * * Societatea de chimie din Mexic a conferit titlul de membru de onoare tovarăşei Elena Ceauşescu, *6,450*
Cuvîntarea tovarăşei Elena Ceauşescu, *6,451*
* * * Acad. dr. ing. Elena Ceauşescu — profesor universitar extraordinar al Universităţii Naţionale Autonome din Mexic, *8*
* * * Realizări în cinstea zilei de 23 August, *8*
* * * Tovarăşa Elena Ceauşescu s-a întîlnit cu doamna Margaret Thatcher, liderul Partidului Conservator din Marea Britanie, *9*
* * * Tovarăşa Elena Ceauşescu a primit pe preşedinta Consiliului Universităţii feminine din Manila, *9*
* * * Vizita de lucru a tovarăşului Nicolae Ceauşescu la Combinatul de îngrăşăminte chimice „Azomureş", *9,717*
* * * Tovarăşa acad. dr. ing. Elena Ceauşescu a primit delegaţia oamenilor de ştiinţă din Ecuador, *10*
* * * Tovarăşa acad. dr. ing. Elena Ceauşescu a primit pe consilierul pentru ştiinţă şi tehnologie al preşedintelui S.U.A., *10*
* * * Noi acte normative care reglementează activitatea de prevenire şi stingere a incendiilor, *10,879*
* * * Conferirea titlului de Doctor Honoris Causa al Universităţii din Teheran preşedintelui Nicolae Ceauşescu şi tovarăşei Elena Ceauşescu, *12*

Cronici

* * * Al treilea simpozion internaţional privind fabricarea sodei, *1,82*
* * * Al V-lea simpozion „Noutăţi în combaterea coroziunii" Bucureşti, 1975, *8,647*
* * * O prezenţă de prestigiu a chimiei româneşti — INCHEBA 1975. Interviu cu Frantisek Zurek, adjunct al ministrului comerţului exterior al R. S. Cehoslovace, *8,702*
* * * Institutul naţional de refrigerare (comisia A2) şi Centrul de cercetări din domeniul temperaturilor joase, Grenoble ICEC — 6. A 6-a Conferinţă privind tehnica frigului şi expoziţia Alpes Congrès, Grenoble Franţa, mai 1976, *9,739*
* * * Congresul internaţional de cibernetică şi sisteme, *9,755*
* * * Sesiunea de comunicări ştiinţifice a Centrului de cercetări pentru produse anorganice — Rm. Vîlcea, *11,966*
* * * Al cincilea Congres internaţional de inginerie chimică CHISA '75 — Praga, *12,996*
* * * Tîrgul internaţional Leipzig, *12,1056*

Index alfabetic de materii şi noţiuni

A.

Acceleratori de vulcanizare — instalaţie Olanda *9,796*
Acetaldehidă — fabrică în Franţa *2,177*
Acetat de diizopropil — fabricare *8,707*
Acetat de metil — fabricare. Brevet *5*, 417
Acetat de vinil — instalaţie de polimerizare, Anglia *6,534*
Acetici esteri — procedeu de fabricare. Brevet *1,48*
Acetilenă — obţinere din cărbune, procedeul AVCO *2,173*
Acetonă — fabrică Argentina *5,441*
— fabrică Peru *12,1063*
Acetosulfam — nou înlocuitor al zahărului 6,532
Acid adipic — fabricare, procedeul Asahi *4,351*
Acid azotic — după procedeul „Sabar" *11,972*
— fabrică în U.R.S.S. *7,621*
— noi instalaţii, Spania *4,354*
Acid citric — fabrică, Italia *6,533*
Acid clorhidric — regenerare *8,706*
Acid DL tartaric — fabricare, Austria *5,441*
Acid fluorhidric — de înaltă puritate, obţinere, Brevet *12,1002*
Acid fosforic — complex, Israel *11,973*
— din roci fosfatice inferioare *12,1058*
— instalaţie, Grecia *12,1063*
— o nouă metodă de fabricare, U.R.S.S. *8,709*
— prelucrare pe cale umedă *2,176*
— procedeul Toyo Soda *11,972*
— pur, procedeul Albright-Wilson *4,351*
Acid fosforos — instalaţie, Anglia *2,177*
Acid fumaric — instalaţie, Sardinia *6,533*
— obţinere din acid maleic, Brevet *8,660*
Acid hipocloros — determinare *9,780*
Acid linoleic — prepararea unui ester, Brevet *11,945*
Acid L — tartric — procedeul Toray *6,532*
Acid maleic — obţinerea acidului fumaric din Brevet *8,660*
Acid 5-nitroacenaftenfosforic — dozare prin cromatografie în strat subţire *3,261*

Acid α-piridilacetic — sinteza *8*,640
— sinteza unor compuşi chelaţi *8*,639
Acid p-sulfamidobenzoic — aplicaţii la determinarea CO din aer *1*,75
Acid sulfuric — contract ungaro-jugoslav *10*,885
— fabrică R. S. Cehoslovacia *12*,1064
— fabrică în R. P. Polonă *1*,89. *4*,354
— fabrică în Tunisia *3*,269
— instalaţie de concentrare, Elveţia *8*,709
— regenerare, S.U.A. *8*,709
— uzină Maroc *8*,711
Acid tereftalic — instalaţie în R.D.G. *5*,442
— înlocuieşte dimetiltereftalatul *2*,173
Acid tibric — un nou agent hipolipidemic *2*,174
3-acil-5-acil-(alchil)-tio-6-azauracil — săruri de mercur ale. Brevet *3*,213
Acizi aminoalchil-fosfonici — derivaţi, sinteze *12*,986
Acizi arilazofosfonici — derivaţi, sinteze *12*,986
Acizi naftenici — comportare la tratarea cu nămol activat *3*,241
Acizi polifosforici — determinarea compoziţiei amestecurilor *8*,658
Acizi sulfonici, — comportare la tratarea cu nămol activat *3*,241
Acizi uzaţi — utilizare la prepararea coagulanţilor complecşi *2*,145
Acrilonitril — fabrică Austria *6*,534
— instalaţie, Sicilia *1*,89
— recuperarea unor cianhidrine din apele reziduale *4*,273
Adezivi — documentare *5*,448
Agendă *1*,83
Agenţi activi de suprafaţă — documentare *5*,447. *7*,626. *10*,888. *11*,979
Albastru de Brilliantcrezil — compus cu Tl (I I) *9*,771
Alchilamine — reţinere pe schimbători de ioni *2*,108
Alchilbenzen-sulfonat de sodiu — testarea biodegradabilităţii *11*,905
Alchilfenol — fabrică în Texas *6*,533
Alchilfenoli — analiza *7*,605
3-alchil-tio-5-hidrazino-AS-triazina — derivaţi, preparare. Brevet *4*,282
Alcool etilic — din deşeuri menajere *6*,532
Alcool metilic — cinetica reacţiei de oxidare *8*,629
Alcool polivinilic — fabrică China *5*,441
Alcooli alifatici superiori — reacţie de esterificare *2*,97
Aldehida Fischer (AF) — condensare cu amine aromatice *11*,898
Aldehida formică — oxidarea alcoolului metilic la *8*,629
Aldehidă propionică — propenoxid — acetonă — echilibru lichid-vapori *12*,1007
Alfa-metilstiren — o nouă metodă de hidrogenare, R. P. Bulgaria *12*,1064
Algoritm — aplicaţii la proiectarea condensatoarelor *1*,49
Aliaje — determinarea compoziţiei *12*,1047
Aliaje Cu-Pb — electrodepunere *10*,842
Aliaje Fe-Cr-Ni — obţinere pe cale galvanică, studiu *4*,308
Alimentaţia — resurse noi *3*,266
Alumina — nou procedeu de fabricare *9*,794
— procedeul H de preparare din minereuri sărace *1*,88
Alumină activată — obţinere. Brevet *5*,365
Alumină calcinată de înaltă puritate, — utilizări *5*,375
— caracteristici fizico-chimice *2*,112
Alumină industrială — proprietăţi fizice *12*,997
Alumine catalitice active — determinarea gradului de impregnare *5*,426
Aluminiu — coroziune în azotat de amoniu *1*,53
— determinare în apele industriale *7*,612
— obţinere din minereuri sărace *9*,795
Amberlit — utilizare la eliminarea barbituricelor *2*,173
Amidine — preparare. Brevet *12*,985
Amine aromatice — condensare cu aldehida Fischer *11*,898
Amine grase — mărirea producţiei, Suedia *5*,441
— sintetice, obţinere la scară industrială *6*,532
Amine heterociclice aromatice — dozare *9*,776
Amine polietoxilate — obţinere. Brevet *11*,961
4-amino-antrachinon-2: 1-(N)-1′:2′(N) benzacridina — obţinerea unor coloranţi cationici din *2*,105
2-amino-etanol — reacţii cu oxazolonele *1*,6
2-amino-6-metoxibenzotiazol — dozare *9*,777
3-amino-1.2.4-triazol — dozare *9*,777
Amoniac — complex R. P. Bulgaria *5*,441
— din apa de mare, Indonezia *6*,533
— eliminarea CO_2 din gaze. Brevet *8*,671
— fabrică din gaze naturale, Scoţia *1*,88
— fabrică, Olanda *5*,441
— fabrică, R. P. Polonia *8*,709
— instalaţie, Algeria *8*,710
— instalaţie, Italia *4*,353
— recuperare din soluţii de la rafinarea nichelului *4*,352
Amoniac lichid — uzină, Danemarca *11*,974
Amoniac şi uree — complex, Egipt *2*,176
Amoniu — titrare potenţiometrică *10*,872
Anhidrida ftalică — instalaţie, Jugoslavia *12*,1062
— mărirea capacităţii, Canada *9*,796
— noua metodă de fabricare *2*,175
— o nouă instalaţie, Italia *12*,1060
— o nouă instalaţie, Mexico *3*,269
Anhidrida hexaclor-endometilentetrahidroftalică — dozare *9*,768
Anhidrida maleică — copolimer, preparare. Brevet *3*,230
— dozare prin spectrofotometrie de absorbţie în I,R *9*,768
— instalaţie, Franţa *6*,533
— un nou procedeu *2*,177
Anilina — calculul constantelor protolitice *4*,329
— fabrică, Italia *11*,973
Antibiotice — uzină, R. P. Bulgaria *10*,885
Anticorodal — rezistenţa la coroziune în azotat de amoniu *1*,53
Anticorosiv — un nou produs *4*,353
Antidăunători — documentare *1*,94. *3*,273. *5*,447. *6*,538. *12*,1067
— lipsiţi de toxicitate *2*,174
— tendinţe în producţia mondială *12*,1057
Antrachinona — instalaţie, Belgia *7*,621
Anvelope — o nouă fabrică, R. P. Ungaria *11*,974
— uzină, Turcia *1*,89
Apa — cracare cu ajutorul energiei nucleare *2*,176
— determinarea turbidităţii *7*,608
— ozonizare *6*,532
— tratare chimică în centralele nucleare *8*,669
Apa de mare — desalinizare, instalaţie Indonezia *6*,533
— desalinizare, instalaţie Abu-Dhabi *8*,709
Apa grea — fabrica, în Canada *2*,177
Ape industriale — determinarea aluminiului *7*,612
Ape reziduale — cu metanol, epurare *6*,502
— epurare biologică, Brevet *8*,671
— din rafinării, epurare *1*,56
— recuperarea mercurului din *1*,86
— recuperarea unor cianhidrine *4*,273
Argile — oleofilizarea cu tenside cationice *11*,908
Argint — regenerare *8*,711
Argint Ag^{+} — un nou electrod selectiv *5*,429
Aromising — procedeu de fabricare a aromatelor *12*,1059
Asahi — procedeu de fabricare a acidului adipic *4*,351
Astrazon B — reacţie cu ionul ($InBr_4$) *1*,68
Atosid — regulator al creşterii insectelor *7*,620
Aur — determinare spectrofotometrică cu Victoria Reinblau BO *3*,255
— erori la dozarea cu diferite metode *10*,875
— separare cu alcooli ciclici saturaţi *8*,692
Avenge — ierbicid, instalaţie Olanda *11*,973
Azbest — instalaţie pilot, Bolivia *4*,354
Azot atmosferic — fixarea *10*,881
Azotat de amoniu — coroziunea aluminiului *1*,53
— după tehnologia Kaltenbach, Iran *12*,1063
— influenţa clorurilor asupra descompunerii *9*,783
Azotit de ciclohexilamină — proprietăţi *1*,10
Azur I (B) — cromatohrafia în strat subţire a *5*,433

B

Bactericide — fără mercur *6*,532
Barbiturice — eliminare prin reţinere pe amberlit *2*,173
Be (II) — determinare spectrofotometrică *9*,766
— studiul reacţiei cu derivaţi bisazoici *9*,764
Benzen — separare din fracţiunea C_5—C_7, instalaţie Scoţia *5*,441
Bilanţuri de materiale — în instalaţii chimice, echilibrare *6*,480
Bioinginerie — perspective *8*,703
Biosinteza — obţinerea proteinelor prin *1*,87
Bioxid de azot — determinare fotocolorimetrică *2*,169
Bioxid de carbon — Procedeu de desulfurare. Brevet *8*,679
— procedeu de eliminare din gaze. Brevet *8*,671
Bioxid de clor — instalaţie Louisiana *11*,974
Bioxid de mangan — fabricare electrolitică *6*,533
Bioxid de titan — desvoltare, Franţa *8*,709
— determinare prin spectrofotometrie de absorbţie atomică *12*,1043
— instalaţia S.U.A. *9*,796
— obţinerea concentratelor *9*,728
Bio-disc — aplicare industrială *10*,883
1,4-bis-(di-0-(di-2,5-dimetilfenil)-fosfat) benzen — sinteza *10*,809
1,4-bis-(di-0-(di-2,5-dimetilfenil) fosfit) benzen — sinteza *10*,809
Bisfenol — instalaţie, Texas *10*,884
Bisfosfaţi aromatici — sinteza *10*,805
Bisfosfiţi aromatici — sinteza *10*,805
Blenden — un nou material plastic *2*,178
Boraţi — promotori în obţinerea epoxistirenului *4*,278
Borax — desvoltarea producţiei, California *11*,972
Borax anhidru greu — obţinere. Brevet *12*,1002
Borura de cobalt — catalizator *2*,176
Bredt — regula lui *3*,187
Brevete de invenţii — *1*,9, 19, 48. *3*,213,230,240,260. *4*,282,321. *5*,365,417,444. *6*,535. *7*,551,572,577,602,611. *8*,646,660,671,679,684,710. *9*,767,775. *10*,821,862. *11*,901,907,942,945. *12*,985,1002, 1028, 1042
Brom — analiza fotocolorimetrică *7*,596
Bromat — analiza fotocolorimetrică *7*,596
2-Brompentan — obţinere. Brevet *8*,684
Bromstiren — producere la scară pilot *4*,352

C

Calculator analogic — folosirea la studiul unei coloane de distilare *9*,747
Caproclactama — fabricare *1*,88
Carbochimie — cooperare S.U.A. — R.P.Polonă *4*,354
Carbonat de calciu precipitat — fabrică, India *11*,973
Carbonat de ciclohexilamină — proprietăţi *1*,10
Carbonat de sodiu — uzină Maroc *11*,973
17α-(2-carboxietil), 3β, 17β-dihidroxi-5-androsten-σ-lactona — preparare Brevet *11*,942
Carboxilici cationiţi — reţinerea cuprului *1*,20
Carboximetil-celuloza — determinare în detergenţi *1*,65
Catalizator — sinteza metanolului. Brevet *11*,907
Catalizator LSK — pe bază de Cu-Zn-Cr *1*,87
Catalizatori — cu caracteristici superioare *2*,176
— cu structuri cristaline, de mare stabilitate. Brevet *6*,535
— de molibdaţi de bismut modificaţi, studiu *3*,195
— determinarea sodiului *8*,677
— MoO_3—Fe_2O_3, analiza de fază *11*,912
— pentru hidrogenarea motorinelor *8*,644
— pentru obţinerea hidrocarburilor aromatice *8*,635
— solizi, măsurarea adsorbţiei gazelor *7*,552
Cationiţi carboxilici — reţinerea cuprului *1*,20
Cauciuc sintetic — desvoltarea producţiei, Spania *11*,973
—perspective *7*,616
Cărbune — Complex gazeificare şi chimizare, Africa de Sud *11*,973
— instalaţie cocsificare Zambia *5*,441
— îndepărtarea din minereuri *12*,1050
— tratare chimică *4*,352
Cărbune activ — determinarea curentului electric de difuziune *9*,737
— un nou procedeu *1*,88
— granulat, instalaţie, Belgia *8*,709
Cărbuni — chimizare *5*,361
— instalaţie gazeificare, Texas *2*,177
— resursă energetică şi materie primă *5*,361
Celule electrice — cu electrozi de Ni-Zn *8*,707
Centrale nucleare — tratarea chimică a apei în *8*,669
Cenuşi de termocentrală — valorificarea chimică complexă *10*,853
Ceriu — sistemul Ce^{4+}/Ce^{3+}, reacţii redox *3*,218
β-cetoacizi biciclici — decarboxilarea termică *3*,191

Chimie analitică — documentare *1,95. 2,181. 3,273. 4,358. 5,448. 6,539 7,627. 8,715. 9,802. 10,890. 11,980. 12,1068.*
Chimie anorganică — documentare *1,93. 2,180. 3,271. 4,356. 6,537. 7,625. 8,714. 9,800. 10,887. 11,977. 12,1066*
Chimie fizică, cinetică, cataliză — documentare *1,92. 2,179. 3,270. 4,355. 5,445. 6,536. 7,623. 8,713. 9,799. 10,886. 11,976. 12,1065*
Chimie organică — documentare *1,94. 2,181. 3,272. 4,357. 6,538. 7,626. 8,714. 9,801. 10,888. 11,978. 12,1067.*
Cianhidrine — recuperare și valorificare din ape reziduale *4,273*
Ciclamat — cercetarea toxicității *9,794*
Ciclohexilamine — reținere pe schimbători de ioni *2,108*
Ciclohexan — reacții de hidrogenare, studiul cineticii de *5,388*
Ciclohexanol — separarea Au (III) *8,692*
Ciclohexanonă — determinarea capacității calorice *2,129*
Ciclohexilamina — săruri, caracterizare *1,10*
1-ciclohexil-3,5-bis-ariliden-4-piperidone — sinteza *11,902*
1. ciclohexil-4-piperidona — obținere *11,903*
Ciclopentadiena — reacții de dimerizare și codimerizare *12,981*
— reacții Diels-Alder, studiu termodinamic *7,545*
Ciclopentanol — separarea Au(III) *8,692*
Ciment Portland — studiu termoanalitic *2,153*
Clor — procedeul electrolitic, Japonia *12,1063*
— procese electrochimice în săruri topite *10,814*
— solubilitate în săruri topite *4,289*
— uzină, Mexic *11,973*
Clorat de potasiu — fabrică, Suedia *8,709*
Clorat de sodiu — mărirea instalației, Canada *6,533*
Clorhexidina — un nou antiseptic, R. P. Polonă *11,975*
2-clor-5-metoxipirimidina — preparare. Brevet *3,260*
Clorosodice — probleme în industria de *7,616*
Clorura de bariu — dozarea SO_4^{2-}, îmbunătățirea metodei *6,523*
Clorură de magneziu anhidră — instalație, Norvegia *11,973*
Clorura de sodiu — electroliza *3,268*
— instalație de electroliză, Belgia *5,441*
— pentru protejarea bacteriilor *7,621*
Clorura de vinil — instalate de protecție *1,88*
— în suspensie, polimerizare. Brevet *3,213*
— toxicitate *8,704*
Clorura de vinil monomer — limitarea conținutului în aer *6,532*
— prevenirea intoxicărilor cu *12,1069*
— reducerea poluării, S.U.A. *7,621*
Clorură ferică — fabrică Belgia *5,441*
— mărirea producției, Italia *12,1063*
Cloruri — influența asupra descompunerii NO_3NH_4 *9,783*
Coagulanți complecși — utilizarea acizilor uzați la preparare *2,145*
Cocs de petrol — determinarea microcantităților de metale *10,863*
Coloană de fracționare — conducere cu calculator *7,573*
Coloane de adsorbție — variația numărului de echilibre teoretice *7,578*
Colorant de sulf — obținere. Brevet *3,240*
— ftalocianinic, obținere. Brevet *7,572*
Coloranți — pe bază de titan, uzină Nordenham *1,89*
— producerea unor intermediari necesari industriei de *2,177*
— producție. R. S. Cehoslovacă *10,885*
Coloranți azoici — din N-N'-m-fenilen-bis (*p*-aminobenzamidă) *2,102*
Coloranți cationici — cu structură antrachinonică *6,453*
— pentru fibre poliacrilonitrilice *2,105*
— azoici, preparare. Brevet *9,767*
Coloranți de difuziune — un nou procedeu de preparare *4,353*
Coloranți de dispersie *9,725*
Coloranți — documentare *1,94. 3,273. 4,357. 6,538. 7,626.*
Coloranți tiazinici de microscopie — testare *5,433*
Coloranți tiocarbamoilaminoantrachinonacridonici — sinteza *9,725*
Coloranți tiopirimidonantronacridonici — sinteza *9,726*
Combinat petrochimic — construcție în Irak *3,269*
— la Mohammedia, Maroc *1,89*
Combinații coordinative — cu azot molecular *3,200*
Combustibil — din cărbune, petrol, apă *6,533*
— gazos, arzător pentru. Brevet *6,535*
— pentru motoare, cu reducerea poluării *2,176*
Combustibili lichizi din cărbune — program australiano-japonez *1,89*
Combustibili solizi — conversia energiei chimice în energie electrică *10,827*
Complecși aminooxiacvocobaltici — echilibre în soluție apoasă *6,462*
Complex petrochimic — Egipt *11,974*
— Jugoslavia *8,710*
— Portugalia *3,269. 9,796*
— U.R.S.S. *8,711*
Compuși biciclici cu punte — reacții de eliminare *3,187*
Compuși organo-metalici — instalație, Olanda *8,709*
Compuși β-piridinici naturali — identificare și dozare *11,952*
Condensatoare — proiectarea optimă pe bază de model matematic *1,49*
Conducătoare electrice aeriene — coroziune *11,943*
Coductivitatea termică — a lichidelor, calcule *3,209*
Congrese, simpozioane, conferințe *1,82. 8,647. 9,739,755. 12,996*
Coroziune — aliaje rezistente la *2,172*
— aluminiu în acetat de amoniu *1,53*
— documentare *2,181. 4,356. 5,446. 7,625. 12,1066*
— la temperaturi ridicate *7,591*
— noi inhibitori *10,847*
— procedeu de combatere. Brevet *11,942*
— sub efort mecanic, cercetări *4,322*
— sub sarcină, prevenire *3,237*
Coroziunea atmosferică — a oțelului carbon *5,414*
Coroziunea conducătoarelor electrice aeriene — studiu *11,943*
Cracare continuă a oxidului de azot-reactor pentru *6,485*
Criolita — fabricare *1,86*
Cristale lichide — utilizări *5,440*
Crom — determinare în petrol *5,436*
Cromat de ciclohexilamină — proprietăți *1,10*
Cromatografia în strat subțire — a Azur I (B) *5,433*
— identificarea unor compuși β-piridinici naturali *11,952*
— dozarea acidului 5-nitroacenaften-fosfonic *3,261*
Cromatografie hidrodinamică — o nouă tehnică de separare *1,88*
Cronică — *1, 1,82. 5,366,383. 8,647. 9,755. 11,966 12,996, 12,1055*
Cu^{1+}, Cu^{2+} — în leșii cuproamoniacale, deplasarea echilibrului. Brevet *3,230*
Cupru — dozare prin spectrofotometrie de absobție atomică *8,680*
— reținere pe cationiți carboxilici *1,20*

D.

Dehidrociclodimerizarea — parafinelor și a olefinelor inferioare *8,635*
Dehidrogenare catalitică — a *n*-butenelor *7,541*
Dequest — derivați fosforici pentru epurarea apelor, Anglia *12,1062*
Derivați bromurați — instalația Olanda *5,441*
Derivați etoxilați — o nouă fabrică, Anglia *11,973*
Desalinizarea apei — instalație California *12,1059*
Desulfurizarea gazelor — instalație U.R.S.S. *9,795*
Detentoare cu piston — ireversibilitatea proceselor *6,489*
— noi aspecte ale termogazodinamicei *3,231*
— de medie presiune, optimizarea proceselor *11,937*
Detergent Deval — determinarea înălbitorilor optici *8,700*
Detergent Tim — determinarea înălbitorilor optici *8,700*
Detergenți — anioni-activi, testarea biodegradabilității *11,905*
— noi lianți pentru *5,440*
— documentare *9,802*
Dezagregarea sub presiune *11,959*
Diafragme de măsurare a debitelor — posibilități de înlocuire *5,402*
Dianhidrida piromelitică — reacție de esterificare *2,97*
Diciclohexilamina — preparare. Brevet *1,19*
2,6-diclorfenol-dihidroindofenol — reactiv pentru determinări fotocolorimetrice *7,596, 8,685*
5,6-diclor-8-hidroxichinaldina — preparare. Brevet *12,1029*
Difenilamino-metan (MDA) — nou procedeu de fabricare *4,352*
Difenilolpropan — instalație, Olanda *1,88. 3,269*
Difracție de neutroni — structura sărurilor tip KCP *2,175*
Dimetilanilina — obținere de săruri de tip Reinecke *4,283*
Dimetiltereftalat — instalație R. P. Polonă *4,354*
— un nou catalizator pentru fabricare *12,1060*
Dinitrogen-combinații — structura cristalină *3,200*
— studiu magneto-chimic *3,203*
2,6-dintro-p-crezol-studiu spectrofotometric *2,157*
Din țările socialiste — *1,90. 2,178. 4,354. 5,442. 6,534. 7,662. 8,711. 9,797. 11,975, 12,1064*
Dionina — determinarea polarografică *3,253*
„Dithancuprokhelat" — un nou fungicid, R. P. Ungară *11,974*
Diverse — documentare *1,95. 3,274. 4,359. 5,448. 6,540. 7,627. 8,716. 9,803. 10,891. 11,980. 12,1068*
Documentare *1,92. 2,179. 3,270. 4,355. 5,445. 6,536. 7,623. 8,713. 9,799. 10,886. 11,976. 12,1065*
Dodecilsulfat — dozare electrochimică *6,512*
Dowicil 75 — produs antimicrobian, fabrica Anglia *1,88*
Dural — rezistența la acțiunea azotatului de amoniu *1,53*
Echilibre lichid-vapori — coeficienți de activitate, calcul *3,214*
— masă rotundă *5,383*

E.

Electrochimia — folosire în sinteze organice *10,882*
Electrod cu membrană lichidă — dozarea ionului dodecilsulfat *6,512*
Electrod de sticlă — amoniu sensibil *10,872*
— pentru determinarea potasiului *6,518*
Electrod membrană — Cu^{2+} selectiv *12,1051*
Electroliți — pentru zincarea lucioasă, proprietăți *6,471*
Electroliză — îmbunătățiri în instalațiile de *10,884*
Electrozi — fabrică, Italia *1,88*
Electrozi cu membrană lichidă — mecanism de funcționarr *11,946*
Electrozi de gaz din argint — parametrii optimi de funcționare *7,555*
Electrozi de sticlă *p*H selectivi — utilizări *2,167*
Electrozi poroși — cu nichel Raney *11,920*
— din nichel și nichel-platină, caracteristici *7,567*
Emisia moleculară de cavitate MECA — metodologie și aplicații *1,59*
Energia atomică — plan de dezvoltare, Brazilia *11,972*
Energia solară — prima termocentrală bazată pe *12,1059*
Energie — noi surse *4,349*
Energie chimică — conversia în energie electrică *10,827*
Energie liberă de exces Gibbs — corelare cu entalpia de exces *3,216*
Enzime — aplicații industriale *7,619*
— utilizare industrială *2,174*
Epoxistiren — obținere prin oxidare directă *4,278*
Equa — inlocuitor al zahărului *2,176*
Escherichia Coli — mediu de cultivare. Brevet *1,48*
Ester boric — promotor în oxidarea stirenului *6,458*
Esteri acetici — procedeu de fabricare. Brevet *1,48*
Etanolamine — substituite la azot, obținere. Brevet *6,535*
Etilbenzen — progrese în tehnologie *10,882*
Etilena — fabricarea etilenglicolului din *1,87*
— fabrică Japonia *5,441*
— modelarea matematică a unui reactor de polimerizare *11,930*
— noi baze de materii prime *12,1061*
— obținere din petrol *4,350*
— oxiacetilarea catalitică *9,719*
— un nou cuptor de piroliza *12,1061*
Etilenglicol — fabricare din etilenă *1,87*
— prepararea monoacetatului. Brevet *7,577*
2-etilhexan — preparare. Brevet *8,710*
Etilmorfina — determinare polarografică *3,253*

F.

Faze disperse — în medii cu mișcare oscilantă, studiu hidrodinamic *2,138*
Fe^{3+}, Fe^{2+} — echilibre cu soluții de arsenit și arseniat *9,733*
Fenol — instalație Argentina *5,441*
— instalație Texas *10,884*
— recuperare *10,884*
Fenoli — epurarea biologică a apei cu *1,56*
Fenomene de transport — model matematic general *2,136*
α-FeOOH și α-Fe_2O_3 — preparare, structură, proprietăți *11,915*
Fertiliriz — îngrășământ complex Austria *10,885*
Fibră optică — PFX *10,883*
Fibre chimice — producție R. P. Polonă *9,797*
Fibre de sticlă — fabrică R. F. Germania *7,621*
Fibre poliacrilonitrilice — coloranți cationici pentru *2,105*
Fibre poliesterice — fabrică Jugoslavia *12,1064*
Fibre sintetice — coloranți cationici antrachinonici pentru *6,453*
— evoluția producției mondiale *7,615*
— producție U.R.S.S. *9,797*
— R. S. Cehoslovacă, consum *9,798*

Fier — dizolvare anodică, influenţe *12*,1034
— mecanismul dizolvării anodice *7*,560
Fosfat-azotat de uree — constante fizico-chimice, determinare *1*,72
Fosfatare-nichelare — tratarea efluenţilor *4*,352
Fosfat dicalcic — instalaţie India *12*,1063
Fosfaţi — fabrică în Carolina de Nord *1*,89
— reducerea conţinutului din apele industriale *1*,88
Fosfaţi de uree — fabrică Israel *11*,974
Fosfogips — procedeu de prelucrare *1*,87
Fosfor — recuperare din efluenţi *11*,971
Fosforite — extinderea exploatării, Israel *7*,621
Fracţionare — coloană de *7*,573
Ftalocianina de cupru — derivaţi sulfoclorurati *12*,993
Fungicide — cu volum redus şi ultraredus. Brevet *11*,901
Furfurol — producţie R. P. Ungară *11*,975
Fuziune nucleară — noi tehnici *7*,621
— unitate de tip Tokamak, S.U.A. *7*,620

G.

Gaze cu fluor — valori maxime admise *8*,707
Gaze naturale — dezvoltarea exploatării, Algeria *6*,534
— instalaţie de lichefiere în Algeria *3*,269
— un nou zăcământ U.R.S.S. *4*,354
— uzină pentru chimizare, R. P. Ungară *11*,975
Gaze reziduale — desulfurizare *8*,707
— îndepărtarea oxizilor de azot. Brevet *5*,444
Gaze reziduale de NO_X — spălare oxidantă *11*,972
Gibbs-Helmholz — ecuaţia, aplicaţii *3*,216
Grafit — reacţii redox pe *1*,36, *3*,218

H.

Halogenuri — influenţa asupra dizolvării anodice a Fe *12*,1034
Heliu — instalaţie de purificare şi lichefiere Africa de Sud *3*,269
— instalaţie de recuperare, Canada *3*,269
Heparină — procedeu de fabricare, Brevet *8*,646
Hexaclorciclopentadiena — dozare *9*,768
Hidrat de hidrazină — instalaţie, Texas *1*,89
Hidrazina — îmbunătăţiri în fabricaţie *2*,174
— o nouă sinteză *4*,353
Hidrocarburi aromatice — determinare cu spectre electronice *2*,164
— din uleiuri, determinare *4*,342
— instalaţie în Argentina *4*,353
— trierea solvenţilor selectivi ai *10*,818
Hidrocarburi C_4-acetonitril — date de echilibru lichid-vapori *9*,740
Hidrocarburi clorurate — deşeuri, oxidare catalitică *8*,706
Hidrocarburi parafinice şi olefinice — transformare catalitică *8*,635
Hidrochinona — procedeu de fabricare *9*,793
Hidrogen — determinarea urmelor de CO *12*,1038
— obţinere termochimică din apă, Japonia *11*,971
Hidrogen în stare metalică — obţinere, U.R.S.S. *8*,711
Hidrogen pur — instalaţie Jugoslavia *6*,533
Hidrosulfit de sodiu — mărirea capacităţii, S.U.A. *9*,796
2-hidroxietilamide III — sinteza *1*,8
16-α-hidroxi-9-α-fluor-hidrocortizon-21-acetat — preparare *12*,991
3-hidroxi-5-mercapto-6-(etil-mercapto)-1,2,4-triazina — reacţie de culoare pentru osmiu *10*,870
Hidroxid de aluminiu — maturare *10*,822
Hidrura de nichel — catalizator *2*,176
Humus — cu proprietăţi terapeutice, R. P. Ungară *11*,975

I.

Ierbicide de tip Paraquat — dezvoltarea producţiei, Anglia *12*,1062
$(InBr_4)^-$ — studiul combinaţiei cu Astrazon B *1*,68
Industria anorganică — documentare *1*,93, *2*,180, *3*,272, *4*,357, *5*,446, *6*,537, *7*,625, *8*,714, *9*,801, *10*,888, *11*,978, *12*,1066
— noi tehnologii *6*,529
Industria chimică — colaborare marocano-sovietică *10*,885
— colaborare sovieto-ungară *8*,711
— colaborare ungaro-austriacă *10*,885
— combaterea poluării, aspecte economice *6*,528
— dezvoltare, Albania *10*,885
— dezvoltare Israel *12*,1063
— indicii de dezvoltare R. S. Cehoslovacă *1*,91
— în U.R.S.S. *7*,622
— noi instalaţii în R.P.Polonă *5*,442
— noutăţi în U.R.S.S. *5*,443
— o nouă uzină R. P. Bulgară *11*,975
— producţie Iran *10*,885
— R. P. Polonă, dezvoltare *6*,534, *9*,797
— U.R.S.S. dezvoltare *9*,797
Industria detergenţilor — noi auxiliari *10*,882
Industria organică — documentare *4*,358, *5*,447- *8*,715, *10*,889ş *11*,979,
— noi tehnologii *6*,530
Industria oţelului — reactoare nucleare ca sursă de energie *9*,794
Industria petrolieră — dezvoltare, Egipt *10*,885
— Jugoslavia, perspective *2*,178
Industria petrochimică — creşterea producţiei, R. P. Polonă *11*,975
— dezvoltare R. P. Bulgară *12*,1064
— dezvoltare R. P. Polonă *11*,975
— economii de materie primă şi energie *12*,1061
— instalaţie U.R.S.S. *11*,975
— noi instalaţii, Nigeria *10*,884
— noi procedee în *8*,707
— noi tehnologii *6*,530
— perspective *8*,704, *10*,880
— tendinţe noi *9*,792
Industria sodei — prelucrarea efluenţilor, R. P. Polonă *11*,975
Inginerie chimică — documentare *1*,92, *2*,179, *3*,271, *4*,355, *5*,445, *6*,537, *7*,623, *8*,713, *9*,799, *10*,887, *11*,977, *12*,1065
Inhibitori — de natură organică *10*,847
Inhibitori de coroziune — netoxici *9*,756
Inhibitori volatili de coroziune — studiu *6*,495
Inhibitori volatili — structură chimică — putere de protecţie, relaţia *4*,313
Insecticide — amestec. Brevet *5*,417
— în microcapsule *4*,353
Insecticide ditiofosforice — compoziţii cu volum ultraredus. Brevet *10*,862
Inter-Chemol — societate mixtă R.F.G. — R. P. Ungară *1*,89
Iod — determinare fotocolorimetrică *8*,685
Iodat — determinare fotocolorimetrică *8*,685
Ionii arsenit, arseniat — echilibre cu ionii Fe^{3+}, Fe^{2+} *9*,733
Izocianurat — laminarea panourilor cu spumă de *10*,884
Izopren — ciclopentadienă, reacţii de codimerizare *12*,981
— instalaţie Franţa *8*,709
— procedeu japonez de extracţie *7*,619
— reacţii Diels-Alder, studiu termodinamic *7*,545
Izopropanol — fabrică Peru *12*,1063
Izotopi—pentru uz medical *2*,176

Î

nălbitori optici determinare în detergenţi *8*,700
ngrăşăminte—acord ungaro-jugoslav *8*,710
— combinat Pakistan *9*,796
— complex India *6*,533
— dezvoltare U.R.S.S. *6*,534
— documentare *1*,94. *3*,272. *5*,446. *9*,801. *10*,888.
— îmbunătăţiri în fabricaţie *2*,174
— Jugoslavia, producerea unor intermediari *2*,177
— noi fabrici, Libia *12*,1063
— perspective *8*,705
— soluţii de prevenirea coroziunii *3*,237
— tip N—P concentrat *1*,88
— un mare combinat în Angola *4*,353
— uzină U.R.S.S. *8*,709
Îngrăşăminte chimice — aspecte economice *10*,880
— consum şi dezvoltare, R. P. Bulgară *1*,90
— dezvoltare, R.D.G. *5*,444
— evoluţia preţurilor *9*,792
— extindere Portugalia *10*,885
— previziuni *3*,264
— un mare complex, Brazilia *11*,973
— uzină, Java de vest *11*,974
— uzină R. D. Vietnam *11*,974
Îngrăşăminte complexe — combinat în Iran *7*,621
— combinat în Macedonia *2*,177
— dezvoltare, Brazilia *10*,884
— instalaţie, India *10*,885
— instalaţie, Zambia *4*,354
— lichide, Franţa *8*,709
— cu uree, noi tehnologii *11*,969
Îngrăşăminte cu azot — combinat în Egipt *1*,89, *11*,973
— combinat în Iran *2*,176
— complex în Pakistan *7*,621
— perspective *7*,616
— problema materiilor prime *5*,439
— program internaţional de cercetare *9*,796
Îngrăşăminte cu fosfor — U.R.S.S., extindere *2*,177
Îngrăşăminte mixte — instalaţie Japonia *8*,709
Îngrăşămînt complex — obţinere. Brevet *8*,710
Îngrăşămînt fosfatic — un nou produs *9*,794
Învăţămînt, cercetare, producţie *1*,81

L

Lacuri şi vopsele — documentare *2*,181. *4*,358. *5*,447. *6*,539. *9*,802. *10*,889. *11*,980. *12*,1068
Lanatozide A, B, C, — obţinere. Brevet *10*,821
Laser cu HF — sursă de mare energie *2*,175
L-aspartil-L-fenilalanin-metil ester — înlocuitor al zahărului *2*,176
Laurilsulfat de sodiu — testarea biodegradabilităţii *11*,905
Leşii cuproamoniacale — deplasarea echilibrului Cu^{1+} şi Cu^{2+}. Brevet *3*,230
Lewasorb N1 — pentru decontaminarea radioactivă *4*,353
Lichide — conductivitate termică *3*,209
Lichide inflamabile — prevenirea exploziilor *1*,87
L-lisina — instalaţie în Franţa *3*,269

M

Magnezita artificială — o nouă tehnologie, R. P. Ungară *2*,178
Maşini vibratoare bimasice — regimuri de funcţionare *5*,407
Materiale plastice — dezvoltarea producţiei, R. P. Ungară *8*,711
— producţie R. S. Cehoslovacă *5*,442
Materii prime chimice — eficienţa de prelucrare a *9*,787
Mc Cabe — Thiele — metodă grafică de studiere a unei coloane de distilare *9*,747
Medicament — pentru tratarea unor afecţiuni ale pielii, Brevet *7*,602
Medicament anticanceros — Brevet *4*,321
Medicamente — documentare *1*,94. *3*,273. *4*,357. *5*,447. *6*,538. *7*,626. *8*,715. *9*,802. *12*,1067
— fabrică în Kenia *1*,89
— instalaţie în Ghana *4*,353
Medii fluide perturbate — particule în, Studiu hidrodinamic *2*,138
Malamină — instalaţie în Spania *4*,353
Membrane metalice — determinarea efortului în *3*,228
Mercaptani — epurarea biologică a apei cu *1*,56
Mercur — recuperare din ape reziduale *1*,86
— transformare în metil-mercur *2*,176
Metacrilat de metil — din izobutilenă *12*,1060
— mărirea capacităţii, S.U.A. *11*,973
Metale poluante în apă — determinare prin fluorescenţă de raze X *5*,440
Metalurgie neferoasă — combinat U.R.S.S. *8*,709
Metan — procesul de reformare catalitică *12*,1003
Metanol — catalizator pentru sinteză. Brevet *11*,907
— din gaze naturale, fabrică la Marsa El Brega *1*,89
— eliminarea CO_2 din gaze. Brevet *8*,671
— epurarea apelor reziduale cu *6*,502
— fabrică la Assam *3*,269

— instalație Algeria *6*,534
— instalație R. P. Polonă *4*,354
— procedeu de obținere a proteinelor pornind de la *1*,18
Metaxilen — obținere. Brevet *5*,365
Metilamine — sinteză, studiu termodinamic *5*,371
4-metilciclohexanona — capacitatea calorifică în fază de vapori *2*,129
Metilol — fabricare industrială *3*,268
α-metilstiren — o nouă tehnologie de hidrogenare *8*,711
Metionina — preparare. Brevet *7*,611
Metoda coulometrică — determinarea compoziției aliajelor *12*,1047
Metoda termometrică — dozarea unor amine heterociclice aromatice *9*,776
Metoxid de sodiu — procedeu de fabricare. Brevet *6*,535
Model matematic — al fenomenelor de transport *2*,136
— calculul cantităților de produse finite *1*,45
— comportarea mașinilor vibratoare bimasice *5*,407
— piroliza hidrocarburilor ușoare *8*,648
— studiul sedimentării frînate *12*,1014
— studiul sintezei metilaminelor *5*,371
Modelarea — bilanțuri de materiale *5*,384
— procesului de prăjire a piritelor *2*,116. *4*,294
— procesului de prăjire a piritelor în strat fluidizat *9*,744
— reactoarelor de prăjire în strat fluidizat *10*,832
— procesului de obținere a tiosulfatului de sodiu *6*,475
— reactoarelor catalitice cu strat fix *12*,1024
— reactoarelor de polimerizarea etilenei *11*,930
Modele matematice — calculul intrării în regim a reactoarelor în cascadă *4*,302
— pentru aparate de tip coloană *10*,838
— scrierea automată a restricțiilor *4*,300
Molibdat de bismut — catalizatori modificați *3*,195
Molibden — determinare spectrofotometrică *2*,160
— determinare în aliaj fero-molibden *9*,763
— mărirea capacității S.U.A. *8*,709
— reacția cu derivați polifenolici *9*,761
Monoacetatul etilenglicolului — preparare. Brevet *7*,577
Monoclorbenzen — dozare *9*,768
Monoetanolamina (MEA) — acțiune asupra oxazolonelor nesaturate *1*,6
Monomer Veo Ve — instalația Olanda *9*,796
Monomeri — evoluția consumului *7*,617
Monoxid de azot de înaltă puritate — fabricare. Brevet *1*,9
MoO_3—Fe_2O_3—Bi_2O_3 — catalizator al reacției de oxidare a alcoolului metilic *8*,629
Morfolină — instalație Texas *10*,884
Motorina — determinarea *n*-parafinelor *4*,338
— procedeu de obținere a proteinelor *1*,17
— hidrogenare *8*,644
m-xilen — instalație S.U.A. *9*,795

N.

Nămol activat — epurarea apelor reziduale *1*,56
n-buten — promotor la oxidarea paraxilenului *2*,173
n-butene — dehidrogenare catalitică *7*,541
Negru de fum — din pneuri uzate *12*,1063
— instalație Mexic *12*,1062
Nichel — determinare spectrografică în petrol *5*,436
— rafinare *4*,352
— un nou procedeu de recuperare *7*,621
Nichelarea electrolitică — un nou agent de luciu *7*,564
Nichelare-fosfatare — tratarea efluenților *4*,352
Nitrili grași — dezvoltarea producției, S.U.A. *6*,533
Nitrocalcar — fabrică în Spania *1*,89
— noi instalații, Spania *4*,354
N-metil-2-pirolidona — utilizări *2*,176
N,N-dimetilanilina — calculul constantelor protolitice *4*,329
N-N'-m-fenilen-bis — preparare *2*,102
N-N'-m-fenilen-bis (p-aminobenz-amida) — coloranți azoici din *2*,102
Noutăți pe meridiane — conjunctura economică *1*,84. *2*,171. *3*,264. *4*,347. *5*,439. *6*,527. *7*,615. *8*,703. *9*,792. *10*,880. *11*,967. *12*,1057
— cooperare, dezvoltare *1*,88, *2*,176. *3*,269. *4*,353. *5*,441. *6*,533. *7*,621. *8*,709. *9*,795. *10*,884. *11*,972. *12*,1062
— tehnico-științifice *1*,86. *2*,172. *3*,266. *4*,350. *5*,440. *6*,529.*7*,618.*8*,706. *9*,793. *10*,881. *11*,969. *12*,1058
n-parafine — instalație U.R.S.S. *2*,176. *11*,973
— din petrol lampant și motorină, determinare *4*,338
— procedee de obținerea proteinelor *1*,14
— procedeul Leuna-Werke *6*,532
N-tiociclohexilftalimida (Santogar PVI) — instalație Italia *9*,796
N-polioxietilenalchilamide — sinteze, utilizări *5*,367
N-polioxietilensteramide — sinteză, proprietăți *5*,367
Nutriția și energia în viitor *4*,347

O.

Omida păroasă — metodă de distrugere *4*,353
Oseină — instalație India *12*,1063
Osmiu — determinare spectrofotometrică *10*,870
Oțel — rezistența la fracturare *8*,672
Oțel carbon — coroziunea atmosferică a *5*,414
Oțel inoxidabil 18/10 — dizolvarea în mediu acid, în curent ondulat *2*,132; *5*,379
Oxazolone — reacții cu 2-aminoetanol *1*,6
Oxiacetilarea catalitică — a etilenei *9*,719
Oxid de aluminiu — extracție din cenuși de termocentrale *10*,853
Oxid de azot — determinare fotocolorimetrică *2*,169
— reactor pentru cracare continuă *6*,485
Oxid de carbon — catalizator pentru conversie. Brevet *11*,907
— determinare în gazele de eșapament *11*,964
— determinarea urmelor în hidrogen *12*,1038
— din aer, determinare *1*,75
Oxid de etilenă — instalație R.D.G. *3*,269. *4*,354. *5*,441. *7*,622
Oxid de magneziu — din apă de mare și dolomită, Norvegia *1*,88
Oxid de propilenă — instalație Olanda *5*,441
— obținere *1*,87
Oxidare catalitică — a deșeurilor de hidrocarburi clorurate *8*,706
Oxigen lichid — instalație S.U.A. *10*,884
Oxizi de azot — îndepărtare din gazele reziduale. Brevet *5*,444
Oxiran — procedeu de fabricarea stirenului și oxidului de propilenă *1*,87
Oxosinteza — progrese în *7*,618

P.

Paciuc — aparate de tip, parametrii *1*,40
Paracetanol — fabrică Anglia *5*,441
Parafine liniare superioare — dehidrogenare. Brevet *7*,577
Parametrii statistici — obținere pe cale grafică *8*,696
Paramorfina (tebaina) — determinare polarografică *7*,603
Paraxilen — fabrică Puerto Rico *3*,269
— purificare *11*,975
Păcură — determinarea microcantităților de metale *10*,863
Pământuri rare — separare și purificare *8*,711
Penicilină — un nou tip de *8*,708
Penncap-M — metilparation în microcapsule *4*,353
Pentoxibenzofenona — determinarea molibdenului *2*,160
Periodat — determinare fotocolorimetrică *8*,685
Perlan — determinarea carboximetil-celulozei în *1*,65
Peroxid de dicumil — obținere. Brevet *5*,444
Pesticide — compoziții cu volum ultraredus. Brevet *10*,862
Petrochimie — colaborare S.U.A. — Arabia Saudită—Iran *10*,885
— colaborare U.R.S.S. — R. P. Ungară *4*,354
— documentare *6*,538. *7*,627. *9*,802
Petrol — determinarea Ni, V, Cr în *5*,436
— producție R. P. Chineză *11*,975
— rafinărie Algeria *11*,974
— rafinărie modernă Cehoslovacia *1*,89
Petrol-gaze naturale-cărbune — creșterea producției U.R.S.S. *12*,1064
Petrol lampant — determinarea *n*-parafinelor *4*,338
Petrol sintetic — instalație-pilot S.U.A. *7*,621
Petroproteine — producție, cercetare, preț de cost *6*,527
Pile de combustie — cu combustibil lichid *7*,567. *11*,920
Pimamida — un nou medicament, R. P. Bulgaria *12*,1064
Peniciline — identificare *4*,327
Piridină — studiul termoanalitic al complecșilor micști *2*,152
Pirite — modelarea procesului de prăjire *2*,116. *4*,294
— modelarea procesului de prăjire în strat fluidizat *9*,744
— modelarea reactoarelor de prăjire în strat fluidizat *10*,832
Piroliza hidrocarburilor ușoare — optimizarea procesului *8*,648
„Plasma rece" — folosire în industrie *2*,178
Plastifianți pentru policlorura de vinil — obținere *2*,178
Plastifianți — producție și consum în țările vest-europene *12*,1057
Platină — studiul structurii sărurilor de tip KCP *2*,175
Plumb — dozare *8*,680
Pneuri uzate — valorificare, Colorado *12*,1063
Polarografie — determinarea etilmorfinei sau dioninei *3*,253
Policarbonați — cooperare sovieto-italiană *12*,1062
Policlorura de vinil — curățirea reactoarelor de *2*,176
— granule semiconductoare, antistatice și ignifuge, obținere. Brevet *1*,19
Poliesteri nesaturați — procedeu de modificare. Brevet *7*,602
Polietilena — de mare densitate *8*,708
— un nou tip, R. P. Polonă *12*,1064
Polietilentereftalat — obținere. Brevet *8*,679
Polifosfiți de amoniu — instalație U.R.S.S. *9*,795
Polimeri — dezvoltarea producției R. S. Cehoslovacă *12*,1064
— un nou produs R. D. G. *12*,1064
Poli-4-metilpentena-l (TPX) — la scară industrială, Japonia *11*,973
Politetrafluor-etilena (teflon) — utilizare *2*,176
Poliuretani — instalație pentru fabricarea intermediarilor, Franța *12*,1063
Poluanți — din gazele de eșapament, determinare *11*,962
Poluare — cu ozon *7*,620
— în industria chimică, combatere. Aspecte economice *6*,528
— noi procedee de combatere *7*,618
— noi valori limită, Suedia *4*,351
— reducerea conținutului de fosfați din ape industriale *1*,88
Poluare, ape reziduale — documentare *2*,181. *4*,358. *5*,448. *6*,540. *8*,716. *9*,803. *10*,891 *12*,1058
Porțelan superaluminos — caracteristici fizico-mecanice *5*,375
Potasiu K^+ — determinarea urmelor în solvenți de înaltă puritate *4*,335
— electrod de sticlă indicator pentru *6*,518
Prețuri — tendințe *1*,84
Procedeul British Petroleum — obținerea proteinelor din *n*-parafine *1*,15
Procedeul Fermentation Research Ins. — obținerea proteinelor *1*,18
Procedeul H — prepararea aluminei după *1*,88
Procedeul Kanegafuki Chemical Ind. — obținerea proteinelor *1*,16
Procedeul Standard Oil Company (AMOCO) — obținerea proteinelor *1*,19
Procese de membrană — introducere în tehnologie *12*,1018
Produse aromatice — nitrarea *2*,176
Produse farmaceutice — fabrică Nigeria *11*,974
— instalație Tirana *2*,177
— producție Argentina *10*,885
Produse organo-metalice — dezvoltarea producției Olanda *2*,177
Produse petrochimice — instalație Jugoslavia *8*,710
Promedicamente — cercetări *2*,172
Propena — alchilarea pseudocumenului cu *10*,810
— amoxidarea catalitică *3*,195
Propenoxid—aldehidă propionică—acetonă — echilibru lichid-vapori *12*,1007
Propilen-carbonat — extracția wolframului (VI) în *3*,251
Protecția anticorosivă — a conductoarelor electrice aeriene *11*,943
Protecția muncii — la fabricile de clorură de vinil *1*,88
Proteine — concentrare în zer *2*,173
— consumuri și producție *4*,347
— din reziduuri petrolifere *11*,972
— obținere prin biosinteză *1*,87
Proteine petrochimice — fabricare *1*,14
— valoare nutritivă *4*,286
Pseudocumen — alchilare cu propena *10*,810
PVC — O nouă fabrică în Ungaria *2*,177

R.

Rășină alchilică — cu întărire rapidă *4*,352
Rășină de uretan — material de acoperire *10*,884
Rășini acrilice noi *4*,353
Rășini alchidice — obținere. Brevet *12*,1042

Răşini din petrol — instalaţie, Anglia *5*,441
Răşini epoxidice — mărirea capacităţii, Anglia *12*,1063
Răşini ureoformaldehidice — instalaţie R. S. Cehoslovacă *11*,973
RCN — nou produs pentru fumat *10*,884
Reactoare catalitice cu strat fix — modelarea matematică *12*,1024
Reactoare montate în cascadă — modele matematice *4*,302
Reactor chimic — optimizarea debitului de reciclu *11*,925
Reacţii Diels-Alder *12*,981
Reacţii redox — pe grafit, Ce^{4+}/Ce^{3+} *3*,218
— în sistem fero/feric *3*,136
Recenzii *1*,35. *3*,27. *4*,277. *5*,406. *6*,470,488,494. *8*,634,712. *9*,782 *10*,858,891. *11*,929,936. *12*,992,1017,1049
Regulatoare discontinue — îmbunătăţire *8*,665
Reinecke — săruri de tip *4*,283
Reologia (I) — evoluţie, progrese, perspective *3*,221
Reologia (II) — evoluţie, progrese, perspective *5*,394
Resurse energetice — perspective *11*,967
Reziduuri radioactive — calcinare *4*,352
Rubredossina — studiu prin difracţie de raze X *9*,794
Rutil sintetic — concentrate cu peste 90% TiO_2, obţinere *9*,728

S.

Salicilaldoximat de cupru în cloroform — electrod membrană *12*,1052
Săpunuri bibazice de plumb — obţinere. Brevet *3*,240
Săpunuri fine — instalaţie Pakistan *11*,974
Săruri de potasiu — mărirea producţiei, R. F. Germania *11*,974
Săruri topite — procesul de descărcare a clorului *10*,814
— solubilitatea clorurului în *4*,289
— studiul electrodului halogen-cărbune activ *9*,737
Schimbătoare de căldură cu plăci paraflow *3*,263
Schimbători de ioni — formarea benzilor cromatografice de uraniu *1*,31
— reţinerea tensidelor cationice *2*,108
Scrubere de gaze — evitarea depunerilor *12*,1059
Sedimentarea frînată — studiu matematic *12*,1014
Senzori electrochimici II *11*,946
Ser antirabic — de origine umană *1*,88
Sguri metalurgice — prepararea coagulanţilor complecşi cu acizi uzaţi *2*,145
Silicagel R — mărirea eficacităţii de separare *11*,950
Silice — aderenţa la suport a gelului de *7*,599
— produs secundar la fabricarea criolitei *1*,86
Silice activă — obţinere. Brevet *12*,1024
Site moleculare tip X — granulare *8*,661
Soda — al III-lea simpozion internaţional *1*,82
— fabrică India *10*,885
— fabrică Sicilia *6*,534
Soda amoniacală — recuperarea Cl,NH_3,NaCl din leşia de filtru. Brevet *9*,775
Sodă calcinată — mărirea capacităţii Olanda *12*,1063
Sodă caustică — fabrică R.D.G. *11*,975
Sodă potasică — contract polono-sovietic *8*,710
Sodiu — determinare în unele tipuri de catalizatori *8*,677
— determinarea urmelor în solvenţi de înaltă puritate *4*,335
Sorbita — oxidare biochimică *7*,550
Sorghul dulce — înlocuitor al zahărului *10*,883
Spectre electronice — determinarea hidrocarburilor aromatice *2*,164. *4*,342
Spectrofluorimetrie — aparatură *10*,859
— experimentală *3*,244
Spectrofotometrie de absorbţie atomică — dozarea TiO_2 şi Al_2O_3 *12*,1044
— dozări de elemente în medii biologice *6*,507
— determinarea microcantităţilor de metale în păcuri şi cocs de petrol *10*,863
— dozarea Cu, Pb, Zn în minereuri *8*,680
— sisteme fără flacără în *5*,418
Spectrografie — prelucrarea automată a datelor *8*,708
Spectrografie de emisie în U.V. — determinarea Ni, V, Cr, din petrol *5*,436
Spectroscopia în I. R. — analiza de fază a catalizatorilor MoO_3—Fe_2O_3 *11*,912
Steroizi — transformări biochimice *12*,991
Stiren — instalaţie Olanda *5*,441
— obţinere *1*,87
— oxidare în fază lichidă *6*,458
— procedeu îmbunătăţit *12*,1059
Stirol — o nouă instalaţie în Argentina *3*,269
Substanţă ignifugă — pentru impregnarea ţesuturilor *2*,178
Substanţe fitofarmaceutice antiparazitare — contract S.U.A — R.P.U. *11*,974
Substanţe fitofarmaceutice — documentare *4*,358. *11*,978.
Substanţe pure, semiconductori —documentare *1*,93. *2*,180. *3*,272. *4*,356. *8*,714. 9,800
Sulf — instalaţie de granulare, Islanda *6*,533
— noi zăcăminte, R. P. Polonă *6*,795
Sulfat $(SO_4)^{=}$ — determinarea în aer *6*,523
Sulfat de amoniu — mărirea capacităţii, El Salvador *9*,796
— granulat, instalaţie U.R.S.S. *7*,622
Sulfat tribazic de plumb modificat — obţinere. Brevet *8*,684
Sulfatiazol — dozare spectrofotometrică *5*,424
Sulfură de carbon — instalaţie R. P. Polonă 9,795
Superfosfat triplu — combinat la Devnya *1*,89
Suprafeţe metalice — nou procedeu de tratare *6*,532

Ş

Ştiri din întreprinderi *8*,657

T

Taliu (III) — studiul compusului cu Albastru de Brilliantcrezil *9*,771
Tebaina — determinare polarografică *7*,603
Tenside cationice — oleofilizarea argilelor cu *11*,908
Termoanaliza — aplicaţii *2*,149
Termocentrale — sursă de poluare *7*,620
Termofosfaţi defluoruraţi — instalaţie Florida *10*,884
Termogazodinamica — detentoarelor cu piston, noi aspecte *3*,231
Termometru cu contacte — în construcţie antiexplozivă. Brevet *7*,551
Tetrametilbenzidină — săruri de tip Reinecke, obţinere *4*,283
Tetranitrometan — recuperare *7*,621
Th/U_{233} — circuit pentru reactoarele cu apă uşoară *4*,353
„TIBCO '75" — chimia românească la *5*,366
Tim detergent — determinarea carboximetilcelulozei în *1*,65
Tiosulfat de sodiu — modelarea procesului de obţinere *6*,475
Triamcinolona — obţinere *12*,991
Triciclo (7, 3, 1, $0^{2,7}$) tridecani — derivaţi, studii *11*,893
Tri-n-butilborat — promotor în obţinerea epoxistirenului *4*,278
Trioxid de aluminiu — determinare prin spectrofotometrie de absorbţie atomică *12*,1043
Tripalmitin — pentru detectarea cancerului *7*,620
Tripolifosfat — fabrică Algeria *8*,710
— noi instalaţii, Anglia *6*,533. *7*,622
Trisilicat de magneziu farmaceutic — obţinere. Brevet *12*,1042
Troysan 192 — bactericid fără mercur *6*,532
Tuburi Venturi *5*,402
Turn de răcire. Brevet *3*,260

Ţ

Ţările capitaliste — inflaţia şi investiţiile *2*,171
Ţiţei — consum, rezerve *4*,349
— rafinărie Jugoslavia *11*,975
— rafinărie Libia *11*,974
— rafinării Nigeria *11*,974
— rafinărie R. S. Cehoslovacă *4*,354
— recuperare din reziduuri *3*,268
Ţiţei sintetic — obţinere din cărbune *5*,362
Ţiţeiuri româneşti — contribuţii la evaluare *6*,514

U

Ulei lubrifiant — de presiune extremă. Brevet *10*,862
Uleiuri electroizolante de transformator *2*,167
Uleiuri minerale — rafinare. Brevet *1*,9
Unguent oftalmic — procedeu de preparare *8*,646
Uraniu — constante de distribuţie a ionului uranil *1*,31
— formarea benzilor cromatografice *1*,31
— rafinare electrolitică *5*,440
— recuperare *4*,352
Uree — complex, R. P. Bulgaria *5*,441
— din apa de mare, Indonezia *6*,533
— fosfat — azotatul de, constante fizico—chimice 1,72
— instalaţie în Italia *4*,353
Utilaj chimic — în regim tranzitoriu, calcule *7*,582
— durata regimului tranzitoriu *9*,751
— producţie R. S. Cehoslovacă *5*,442
— producţie R. P. Ungară *5*,442
Utilaje chimice tipizate — condiţii tehnice *12*,1029

V

Vanadiu — determinare spectrografică în petrol *5*,436
Victoria Reinblau BO — utilizare în chimia analitică *3*,255
Vionit CS3 — absorbţia ionului uranil *1*,31
Vitride — nou agent reducător *8*,707

W

Wilson — boala lui, tratare *7*,619
Wolfram (VI) — extracţie în carbonat de propilenă *3*,251

Z

Zaharina — cercetarea toxicităţii *9*,794
Zahăr — un nou înlocuitor *6*,532
Zinc — determinare în prezenţă de Al, Fe, Ca, Mg *8*,689
— dozare prin spectrofotometrie de absorbţie atomică *8*,680
Zincarea lucioasă — electroliţi pentru *6*,471

Titlul cărţilor recenzate

— Absorbtion Spectra in the Infrared Region. Theoretical and Practical Introduction *5*,406
— Analiza-diagnostic a unităţilor economice *8*,634
— Antioxidants Synthesis and Applications *10*,858
— Assignements for Vibrational Spectra of 700 Benzene Derivatives *6*,494
— Atlas of thermoanalytical curves (TG, DTG, DTA curves measured simultaneously) *8*,712
— Chimia N-ilidelor *3*,274
— Colloque international sur l'analyse par activation de très faibles quantités d'éléments *10*,891
— Conférence internationale sur les tendances modernes de l'analyse par activation *11*,929
— Extraction Chromatography *9*,782
— Immobilized Enzymes. Preparation and Engineering Techniques *8*,712
— Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie — Kohlenstoff Teil D2 Verbindungen *12*,1018
— Perfluorhalogenorgano-Verbindungen der Hauptgruppenelemente I *1*,35
— Perfluorhalogenorgano-Verbindungen der Hauptgruppenelemente II *2*,159
— Sauerstoff, Wasserentsalzung *12*,992
— Band 8 Teil A2 Transurane *4*,277
— Band 7a Teil A.1.I. Transurane *6*,470
— Quantum Theory of Chemical Reactivity *2*,104
— Radiochemical separation methods proceedings of the 7-th Radiochemical Conference *11*,936
— Resursele mondiale şi limitele lor *12*,992
— Stereochimie *6*,488

Autori de cărți recenzate.

B.

Badea F. 6,488

F.

Florescu Mihail 12,992

G.

Gmelin 1,35. 2,159. 4,277. 6,470. 12, 1018, 1049

Gothard Francisc A. 12, 1032

H.

Holly S. 5,406

J.

Jonson J. C. 10,858

K.

Kerek F. 6,488

O.

Oprea N. 8,634

P.

Petrovanu M. 3,275

Pleşoianu G. 8,634

R.

Raymond Dandel 2,104

Ş.

Sidney J. Gutcho 8,712

Sohár P. 5,406

V.

Varsányi G. 6,494

Z.

Zugrăvescu I, 3,275

Autorii brevetelor de invenție recenzate.

A.

Alexandrescu Sanda 5,417

Alexandri Alex. 5,417

Alupei Georgeta 1,48

Andreescu Gheorghe 11,945

Antonescu Ionel 3,230

Artene Gheorghe 11,907

B.

Baicu Tudorel 5,417. 10.862. 11,901.

Balaban Alexandru 9,767

Balog Antal 1,19

Balogh Arpad 11,942

Banu Victor 12,1028

Bauer Leonard 1,48

Bălan Magda 1,9

Belu Dan Marin 3,260

Beu Lucia Doina 1,19

Bibian Cilianu Stefan 8,684

Blejoiu S. 11,907

Boeriu Liviu 8,671

Boicescu Nicolae 3,213

Borş Alexandru 7,602

Budeanu Constantin 7,577

Busch Augustin 1,48

Buzaş Anton 6,535

C.

Calotă Elisabeta 11,942

Ceianu Mihail 11,942

Cilianu Steliana 3,260

Coandă Liliana 1,48

Cobzaru Aurel 5,365

Cobzaru Tudor 1,48

Constantinescu Mircea 8,671

Constantinescu Vasile 10,862

Cornilescu Dan 1,19. 3,240. 8,684

Cristescu Carol 3,213. 4,282

Creangă Verona-Laura 9,775

Cruceanu Ion 8,646

Csomontanyi Georgeta 7,602

Csomontanyi Ladislau 5,444

D.

Dan Ludmila 1,48

Didicescu Cristea 1,19

Dimitriu Justin 8,679

Dimitriu Radu 7,602

Dimofte-Popescu Lidia 8,684

Dinculescu Antonie 12,985

Dobrescu Const. 10,862

Dobrescu Dumitru 3,240

Dogaru Maria 1,48

Domide Const. Teodor 12,1043

Dorjn Ludmila 7,602

Dragomirescu Napoleon 1,19

Dragomirescu Teodor 12,1002

Drăghici Maria 1,19

Druţă Ioan 7,577

Dumitru Ioan 1,48

Dumitru Toma 10,862

Duldner Julius 6,535

F.

Fedin Nicolae 12,1042

Filipovici Const. 8,646

Fişler Teodor Morel 3,230

Florescu Const. 5,417. 6,535

Friedman Gabi 1,48

G.

Georgescu Emilian 8,710

Ghica Mihai 12,1028

Glück Petru 3,213

Grigoraş Ion 5,365

Grigore Gheorghe 7,551

Grigorescu Romulus 5,417. 6,535

Gross Gernat Holger 7,611

Gross Klaus 7,572

Groza Aurelia 11,942

Grumeza Ecaterina 1,48

H.

Hager Jörg 7,611

Hodoşan Francisc Petru 11,942

Holacsek Alexandru 1,48

Horescu Iancu 5,444

I.

Iacobescu Pompiliu 3,260

Iamandi Gabriela 12,1043

Ichim Stelian Gherasim 8,710

Ilieş Mircea 1,48

Ilisei Marin 10,862

Ionescu Angela Cornelia 8,710

Ionescu Cezar 10,862

Ionescu Mihail 6,535

Ionescu Năsui Theofania 8,684

J.

Jude Ioan 11,942

K.

Koropitzer Rodica Angela 8,646

L.

Langfeld Horst 7,572

Lazăr Ioan 11,942

Lăzărescu Marcela 3,213

Lupuşor Gheorghe 3,240

M.

Manea Ştefan 8,684

Manoviciu Ionel 7,577

Manoviciu Virginia 7,577

Marinescu Mircea 10,862

Marinescu Tiberiu 1,48

Matache Savel 6,535

Mazaneb Ervin 6,535

Medeleanu Valentin 5,444

Merjanov Nicolae 7,611

Mihai Ştefan 3,240. 8,684

Mihăiescu Dan 8,679

Mihăilescu Gheorghe 7,602, 8,646

Milcu Ştefan 4,321

Minciu Manea Marcel 12,1043

Minoiu Nicolae 5,417

Mitrofanovici Victor 1,19

Moisa Constantin 8,679

Moldovanu Augustin 3,240

Musca Gavril 6,535

N.

Nanu Ion Sorin 7,577

Nădejde M. 10,862, 11,901

Negruţu Radu 3,213

Nicolescu Ioan 7,602

Niculescu Gheorghe 7,572

Niculescu Ştefan 12,1043

Nistor Ioan 8,646

Niţelea Ioan 7,602

O.

Oprescu Ion 6,535

Oprişor Romulus 8,679

Ortenberg Emil 3,240

P.

Panatescu Maria Magdalena 8,710

Pape Richard Francisc 1,48

Par Bujor 1,48

Pavlovschi Ana Maria 7,611

Peteu Ioan 9,775.

Petrescu Ioana Ecaterina 12,1002

Petrescu Mircea Radu 12,1002

Pintilie Tamara 12,1043

Platon Valeriu 8,671

Polizu Alexandru 5,417

Pop Grigore 8,660

Pop Ioan 8,646

Popa C. 11,907

Popescu G. 10,862. 11,901

Popescu Georgeta 10,862

Popescu Vasile 12,1043

Popescu Vlădoianu Olga 10,821

Potmischil Francisc 5,444

Potop Petre 9,775

R.

Radovici Aneta 8,679

Radu M. 10.862. 11.901

Radu Marin 3,240. 8,684

Radu Minodora 10,862

Raduly Baba Lajos 8,710

Rădulescu Gheorghe 1,9

Rădulescu Petre 3,260

Ropceanu Filaret 8,710

Rotaru Cornel Const. 1,9

Russu Jana Arsilia 1,19

Russu Simion Maria 1,19

S.

Sala Maria 12,1002

Sala Teodor 12,1002

Săndulescu Valeria 7,572

Săvinescu Mihaela 8,660

Sbierea Aurel 5,417. 6,535

Sebe Oct. Mircea 1,19

Secoşan Emilian 7,577

Sîrbu Silviu 7,611

Socolescu Ana Maria Tulia 12,1002

Sprinceană Virginia 10,821

Stan Milică 10,821

Stan Viorica 8,679

Stănescu Lidia 7,572

Szabo Ioan 3,213

Szanto Tiberiu 1,19

Ş.

Şandru Dan 6,535

Şerban Gheorghe 6,535

Şerban Nicolae 11,942

Şerban Sever 6,535

Ştefan E. 11,907

T.

Teodorescu Cornel 8,710

Teodoroiu Paul 3,260

Tiru Gavril 8,671

Todereanu Corneliu 3,213. 8,679.

Trăistaru Ion 3,230

Tudor Aurora Gabriela 8,660

U.

Urseanu Florian Arghir 9,767

V.

Verdeş Maria 1,48

Vitca Voichiţa Irodita 8,710

W.

Weidenbacher Alexandrina 6,535

Wexler Teodor 3,240, 8,684

Z

Zilberman Loty 8,646

Zimel Herman 4,321

INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE

OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ ● REVISTA DE CHIMIE

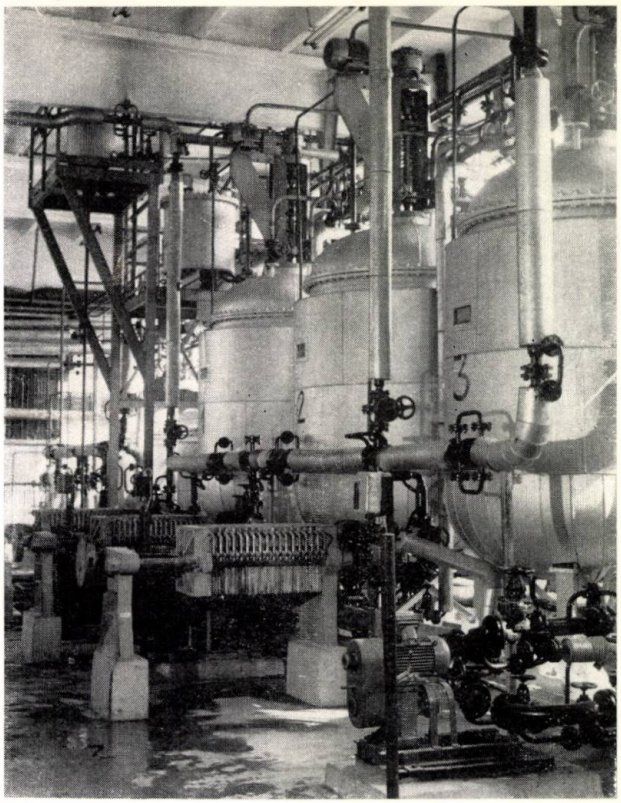
Calea Plevnei 139 ✦ telefon 49.22.60 ✦ CP 2010 ✦ Bucureşti, Sectorul VII

Editor şi administrator: I.P.A.C.—Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 41 04 80 sau 23 91 19; cont virament 30.14.5.03.40, BN R.S.R., filiala sectorului I; abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii; de vînzare la librăriile din țară; prețul unui exemplar: 8 lei. Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/5949/1974.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 4 4304

ÎNTREPRINDEREA DE DETERGENȚI-TIMIȘOARA 50 DE ANI DE EXISTENȚĂ



Întreprinderea de detergenți-Timișoara, unitate modernă a industriei chimice românești, a luat naștere prin naționalizarea și comasarea, în anul 1950, a trei fabrici mici, de tip manufactură, care produceau cîțiva auxiliari pentru industria textilă și a pielăriei, obținuți prin prelucrarea unor semifabricate importate de la firme străine, pe un utilaj modest și depășit din punct de vedere tehnic.

Noua întreprindere, începînd cu anul 1950, își dezvoltă producția de auxiliari textili și de pielărie, iar în anul 1958 realizează produsul Alba, primul detergent de larg consum din țară.

În urma lucrărilor executate, inițial prin efort propriu, ulterior prin alocarea de către stat a unor importante fonduri de investiții, întreprinderea se prezintă astăzi ca o unitate modernă, dispunînd de linii tehnologice cu un înalt grad de automatizare, la care condițiile de protecție a muncii sînt pe deplin asigurate.

Dacă înainte de 1944 existau doar trei instalații modeste, în prezent numărul acestora a atins cifra de 43, iar numărul tehnologiilor aplicate se ridică la peste 40.

Întreprinderea de detergenți-Timișoara are astăzi în profil fabricarea agenților de suprafață, substanțe cu proprietăți tensio-active, folosite atît ca detergenți și produse chimico-casnice, cît și ca produse auxiliare în diverse ramuri ale industriei și în agricultură. Astfel, ea furnizează agenți de flotație pentru industria minieră, aditivi-emulgatori pentru industria petrolieră, degresanți pentru metale și auxiliari de galvanizare pentru industria constructoare de mașini, emulgatori-stabilizatori pentru industria materialelor plastice, emulgatori—agenți de spălare pentru industria de cosmetice, auxiliari de preparație — antistatizare pentru industria fibrelor chimice, emulgatori pentru produse fito-farmaceutice etc.

În instalațiile și liniile tehnologice complexe, se realizează o serie de sinteze chimice, în vederea obținerii agenților de suprafață, de diverse categorii (agenți anionici, neionici și cationici) precum și condiționarea intermediarilor obținuți în sinteze, în vederea fabricării detergenților și auxiliarilor. Desfacerea în condiții optime a detergenților pentru consum este asigurată prin realizarea unor ambalaje corespunzătoare, de către întreprindere, pe linii tehnologice proprii.

Diversificarea producției a dus la o creștere spectaculoasă a producției globale, de peste 43 ori în 1960 și de 827 ori în 1975 față de anul 1944, astăzi circa 70% din aceasta realizîndu-se pe baza cercetărilor proprii.

Concomitent cu aceasta, perfecționarea bazei tehnico-materiale a asigurat o creștere importantă a productivității muncii, de 40 ori în anul 1975, față de 1944.

Dezvoltarea întreprinderii s-a axat cu preponderență pe fabricarea detergenților destinați atît fondului pieții, pentru consum, cît și exportului, iar în calitate de unic producător de auxiliari din țară, unitatea asigură întregul necesar de auxiliari textili și de pielărie.

Produsele realizate sînt rodul unei intense activități de cercetare proprie și în colaborare cu institute de specialitate, sub îndrumarea directă a Institutului Central de Cercetări Chimice.

Astfel, încă din anul 1955 există o colaborare strînsă cu ICECHIM, materializată în tehnologiile noi românești aplicate la Întreprinderea de detergenți: polietoxilarea alcoolilor grași, a acizilor grași, a alchilfenolilor, precum și în obținerea emulgatorilor pentru produse fitofarmaceutice și a agenților de avivare-antistatizare pentru fibre sintetice.

În anul 1960 s-a înființat serviciul de cercetare uzinală, în care un nucleu restrîns de ingineri și-a axat activitatea de început asupra domeniului agenților de suprafață. În urma cercetărilor proprii s-au realizat un număr impresionant de auxiliari pentru industrie și detergenți condiționați de tip Perlan, Tim, detergenți lichizi de tip Deval, produse apreciate pe piața internă și externă. Numeroasele medalii și distincții primite cu ocazia expozițiilor și tîrgurilor interne și internaționale confirmă calitatea superioară a acestora. Perlan alb, Perlan 15, Deval lux au fost medaliate la cea de A 8-a selecție mondială a detergenților de la Bruxelles — 1971, iar Tim a obținut diploma și medalia de aur la Concursul internațional de la Bratislava — 1973.

Colectivul de specialiști ai întreprinderii colaborează cu Laboratorul de aplicare industrială a coloranților și Centrul de cercetări al Ministerului Industriei Ușoare, pentru aplicarea industrială a auxiliarilor textili și cu Institutul de cercetări pentru pielărie, pentru produsele destinate industriei de pielărie, iar cu Centrul de chimie din Timișoara pentru elaborări de produse noi.

În vederea rezolvării problemelor de combatere a poluării mediului înconjurător, întreprinderea elaborează studii și cercetări împreună cu Institutul politehnic. Anii actualului cincinal au constituit pentru Întreprinderea de detergenți — Timișoara — la fel ca pentru toate întreprinderile din țară — o etapă de puternic avînt economic și social, în care potențialul economic a sporit considerabil.

O încununare a bilanțului pozitiv al colectivului de oameni ai muncii ai Întreprinderii de detergenți-Timișoara este realizarea cu 71 de zile înainte de termen a cincinalului 1971 — 1975.

Și pentru că la orice retrospectivă trebuie să ne gîndim și la viitor, putem afirma că și în continuare întreprinderea va avea o dezvoltare susținută în mod cu totul justificat și rațional.

Problemele legate de înlocuirea tuturor auxiliarilor pe bază de agenți de suprafață, necesari diverselor ramuri industriale, proveniți din import, cu produse indigene, vor constitui și mai departe o preocupare a întregului colectiv. Activitatea de cercetare se va intensifica pe linia obținerii unor detergenți cu însușiri superioare, avîndu-se în vedere extinderea capacităților existente, pentru asigurarea necesarului de detergenți destinați pieții interne și externe. În urma dezvoltării prevăzute în cincinalul viitor, întreprinderea își va dubla producția în 1982 față de prezent.

În realizarea măreților sarcini, care stau în fața colectivului întreprinderii, ca urmare a istoricelor hotărîri ale Congresului al XI-lea al P.C.R., muncitorii, tehnicienii, inginerii vor acționa și în continuare pentru diversificarea gamei produselor, creșterea calității și competitivității acestora pe piața externă.

Ing. MARTA RUGINĂ
Director al Intreprinderii de detergenți Timișoara

Combinatul chimic „Victoria"

Orașul VICTORIA, județul BRAȘOV
Aleea Uzinei nr. 8
Telefon interurban: 11120
Telex: 012615 — 012619

livrează:

Amoniac comprimat și în soluție de 20 și 25%
Acid azotic tip 49, 96 și 98%
Azotat de amoniu tehnic
Bicarbonat de amoniu tehnic și alimentar
Sulfat și hidrat de hidrazină
Acid sulfuric pentru acumulatori tip 37, 92 și 98
Sulfit de sodiu tehnic anhidru
Sulfisol (soluție de sulfit de sodiu)
Metanol
Formol tip 29 și 37
Fenoform (amestec de fenol cu formol concentrat)
Paraformaldehidă
Hexametilentetramină tehnică și farmaceutică
Adezivi ureo-formaldehidici:
- Urelit P — pentru încleierea plăcilor aglomerate
- Urelit C — pentru încleierea placajelor
- Urelit R — pentru încleierea lemnului la rece

Rășini ureo-formaldehidice modificate:
- Urelit HM — pentru industria hîrtiei
- Urelit IS — pentru impisluri de sticlă
- Viopret TR — pentru apreturi textile

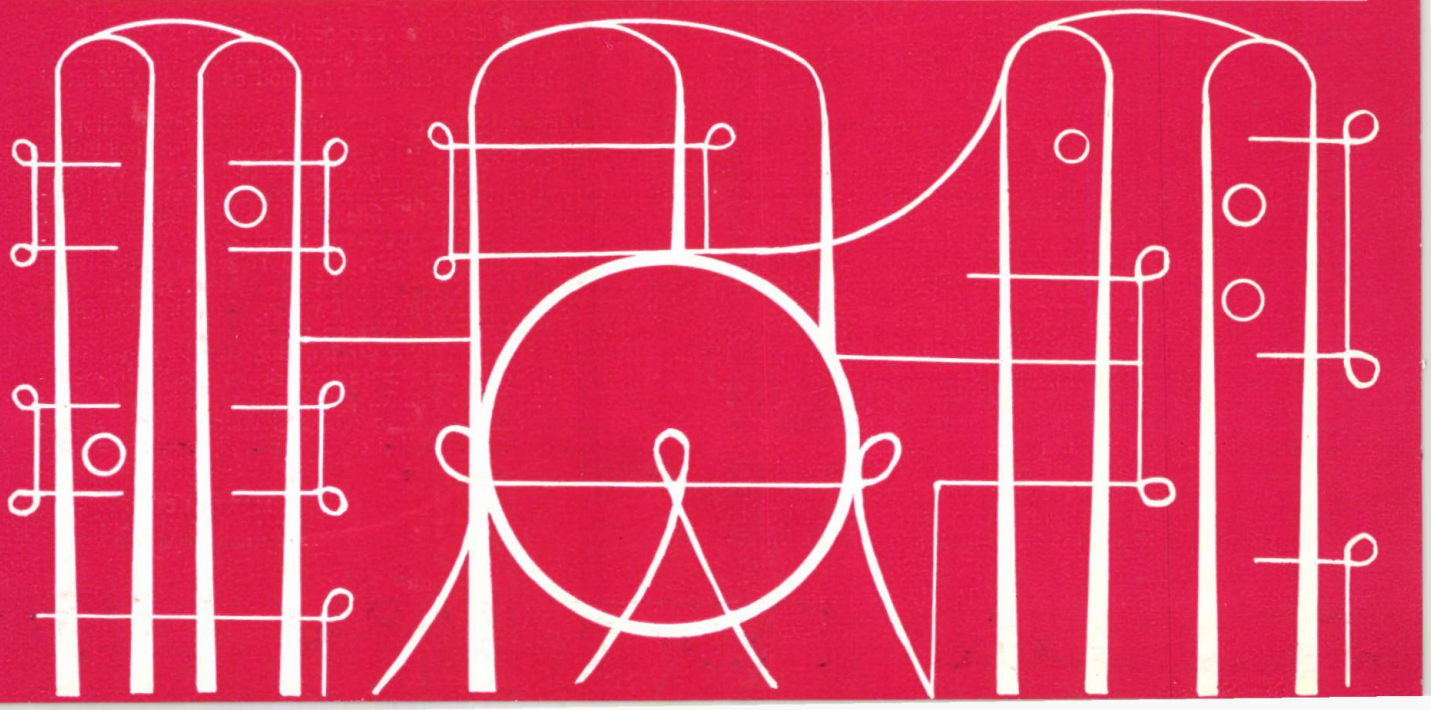
Rășini furanice pentru miezuri de turnătorie:
- Urelit FR-1 și FR-2 cu întărire la rece, pentru fontă
- Urelit FR-3 cu întărire la rece, pentru oțel
- Urelit FC-2 cu întărire la cald

Întăritor pentru rășini
Rășini schimbătoare de ioni:
- Vionit CS-3 cationit puternic acid
- Vionit CS-32 cationit puternic acid macroporos
- Vionit CC-1 cationit slab acid
- Vionit CC-11 cationit slab acid macroporos
- Vionit AT-1 anionit puternic bazic
- Vionit AT-11 anionit puternic bazic macroporos

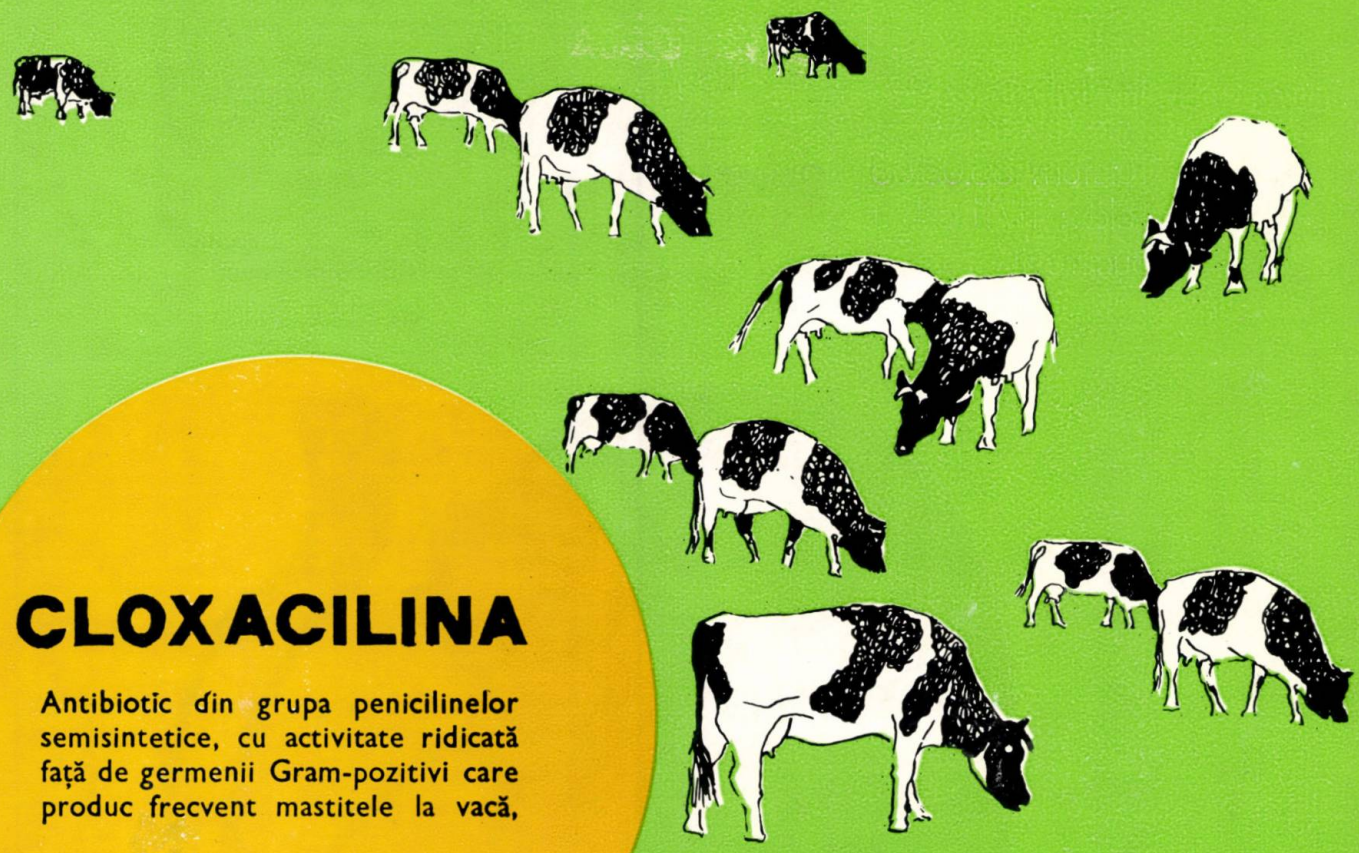
Nitroceluloză pentru lacuri:
- umectată cu etanol, plastifiată, pigmentată, în diferite culori, N. C. solvită

Clei de nitroceluloză pentru industria încălțămintei
Produse prelucrate din materiale plastice:
- plase, saci, butoaie din polietilenă, țevi P.V.C. și polietilenă ⌀40 — 50 — 63

Bisulfitformaldehidă
Rășini fenoformice
Anilină, derivați ai anilinei



un „mu-u-u!" hotărît mastitelor la vaci !



CLOXACILINA

Antibiotic din grupa penicilinelor semisintetice, cu activitate ridicată față de germenii Gram-pozitivi care produc frecvent mastitele la vacă,

suspensie

*

MIBAZON

Activitate antibacteriană ridicată față de unii germeni Gram-pozitivi și Gram-negativi, răspunzători de producerea mastitelor la animale și, îndeosebi, la vacă.

OXITETRACICLINA

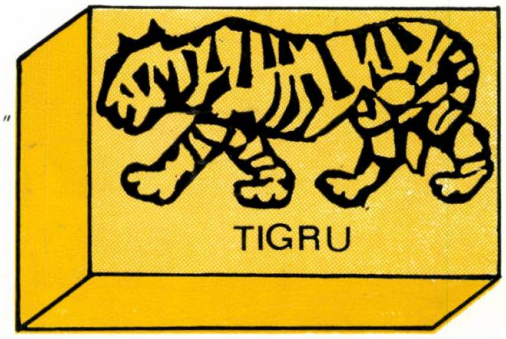
Antibiotic cu spectru larg de activitate, cu acțiune bacteriostatică față de bacterii Gram-pozitive și Gram-negative, care produc infecțiile glandei mamare la animale.

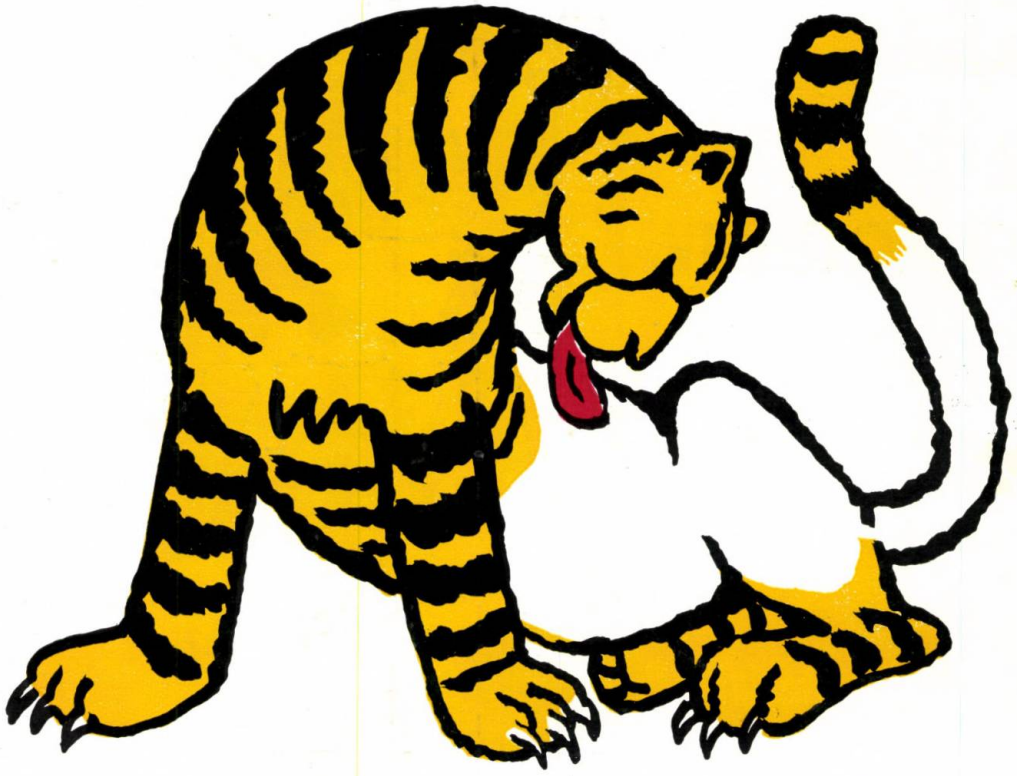
CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI
Bd. Ion Șulea, 246, București

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE,
COSMETICE, COLORANŢI ŞI LACURI

Bucureşti, Bd. Ion Şulea, 246

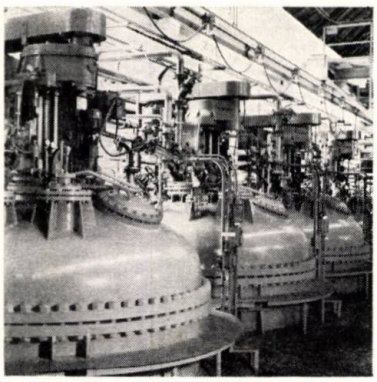
Intreprinderea de săpun „STELA"
Şos. Colentina, 54
Telefon: 35.03.66
Telex: 11711 issb r
Bucureşti





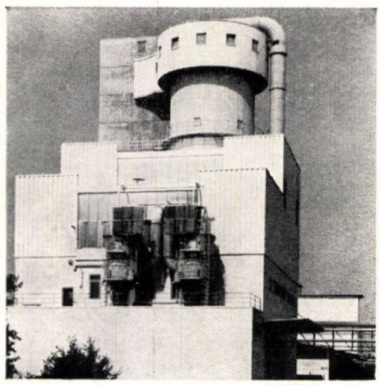
SĂPUNUL DE RUFE **TIGRU** CURĂŢĂ TOATE PETELE

WACKER



Materiale Sintetice
Policlorură de vinil şi
Copolimerizate (Vinol®)
Poliacetat de vinil – Dispersii, homo-, co-,
terpolimere şi cu conţinut de etilenă (vinapas®)
Alcool polivinilic (poliviol®)
Acetat polivinilic (pioloform®)
Polimerizat amestec – acetat de vinil –
etilenă (copolimer Wacker VAE),
Polietilenă de joasă presiune, o polietilenă
cu densitate înaltă (polietilenă Wacker)

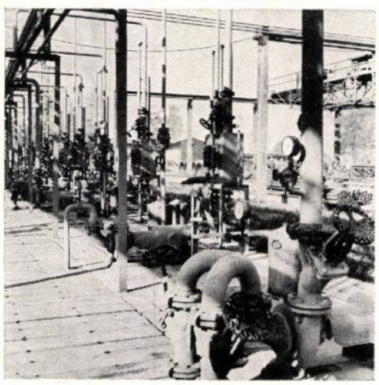
Din productia noastra



HDK-Wacker
Acid silicic de înaltă dispersie

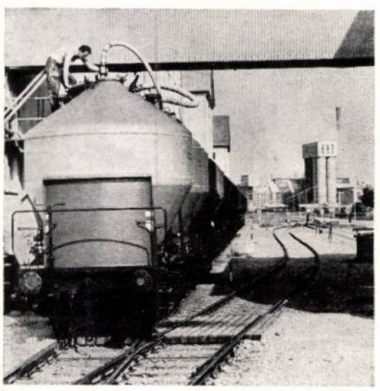
Fibre-MP-Wacker
(Fibre de polimerizat-amestec), un adeziv
în formă de fibre

Solvenţi
Acetat de etil, acetat de metil, solvenţi
amestec (Drawine®) acetat de butil,
alcool butilic, oxalat dibutilic (solvent-O)
alcool diacetonic (solvent DA), ester butilic
al acidului glicolic, (ester G. B.)



Hidrocarburi clorurate
Tricloretilenă (Wacker-tri),
1, 1, 1 – tricloretan (Wacker 3x1®),
percloretilenă (Wacker-per),
hexaclorbutadienă (tripenă®)

Siliconi
Uleiuri, paste, grăsimi, antispumanţi,
impregnanţi, silani funcţionali, mijloace de
protecţie a construcţiilor, mijloace de
separare, adaosuri de lacuri, mijlocitori de
aderenţă, răşini, cauciuc.



Materiale de bază şi produse intermediare
Aldehidă acetică, etil ester al acidului
acetacetic, ester metilic, acetil-acetonă,
n-acid capronic, dietil acetat, dimetil ester
al acidului dietil malonic, n-eter dibutilic,
anhidridă acetică, acetat izopropenilic,
sodă caustică, acid acetic, clor-acetalde-
hidă şi derivaţi, triamidă a acidului
hexametilfosforic, acid izo-valerianic,
electro-zgură, pulbere de sudură topită

Mijloace de protecţie vegetale
pe bază de: cupru, cupru-sulf,
buto-carboximă şi butoxicarboximă

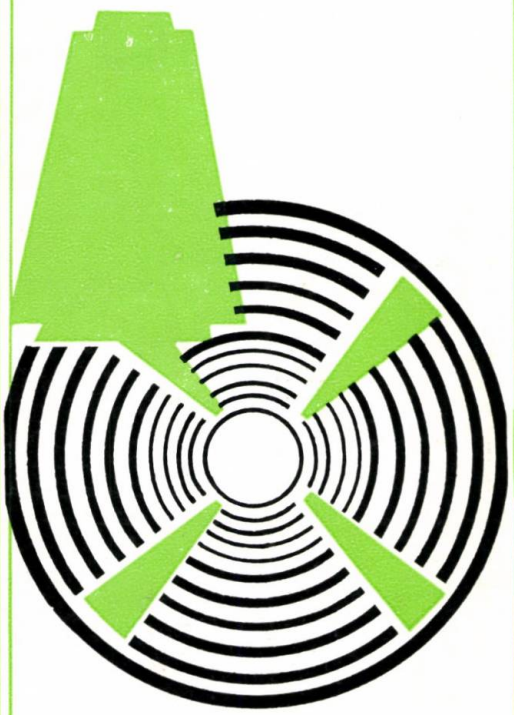
Wacker-Chemie GmbH
8 München 22, Postfach, R.F. Germania

A 1074
PUBLICOM

FIBRE DE MĂTASE DIN STICLĂ

UN MATERIAL AL PREZENTULUI ȘI AL VIITORULUI

Produsele noastre sînt destinate în special industriei de materiale plastice și industriei electronice, fiind livrate în următoarele sortimente:



— semitort din sticlă (pentru procedeele de extrudere, de trefilare și de bobinare);
— rețea de mătase din sticlă (pentru fabricație manuală);
— mătase din sticlă tăiată;
— fire de mătase din sticlă;
— benzi de mătase din sticlă.

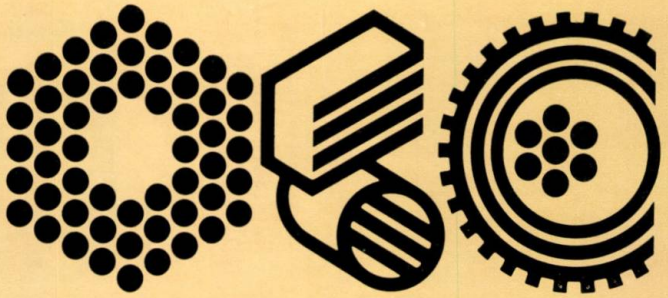
Producător:
VERTEX LITOMYŠL SKLOPLAST'
Trnava — Cehoslovacia

Exportator:
GLASSEXPORT A.G. CS 46174
Liberec — Cehoslovacia

BOHEMIA Glass
MADE IN CZECHOSLOVAKIA

CHIMIA R.D.G.

ÎN SLUJBA PROGRESULUI



înseamnă continuitate și experiență în dezvoltarea producției chimice, cu efect puternic în domenii speciale de aplicare.

Vă rugăm să solicitați informații despre oferta noastră de wofatite.
Vi le transmitem cu plăcere!

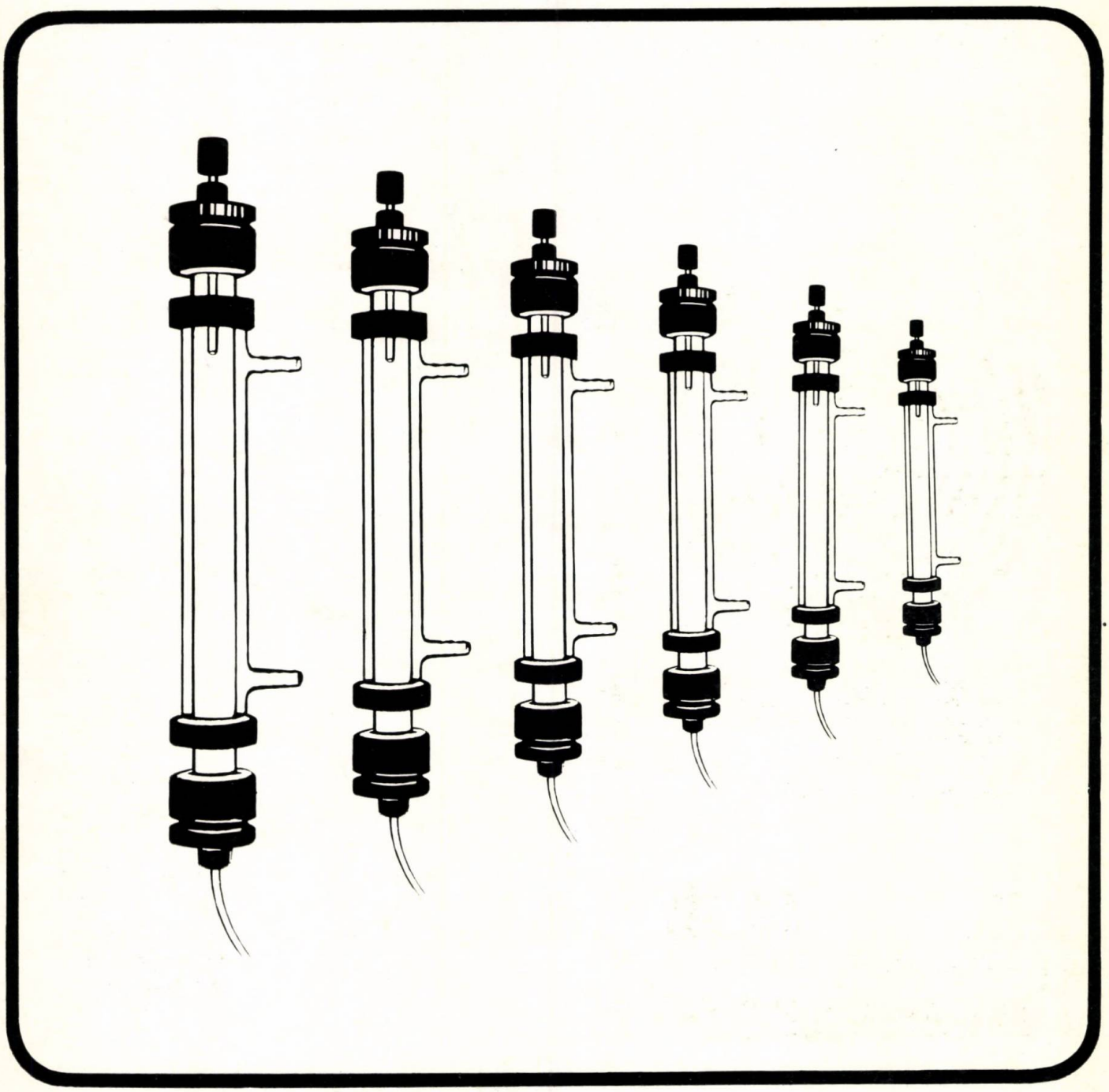
AHB Chemie

CHEMIE-EXPORT-IMPORT
DDR 1055 BERLIN STORKOWER STR. 133
TELEX BERLIN 011 2171 AHBC DD
DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

UN SORTIMENT COMPLET PENTRU CROMATOGRAFIA ÎN COLOANE

Răspunzînd cerinţelor cromatografiei moderne în coloane, livrăm coloane pentru separarea analitică şi preliminară.
Sortimentul nostru complet cuprinde coloane cu şi fără adaptor, în variantă normală şi rezistentă la solvenţi.
Programul este completat de un larg sortiment de accesorii, care poate fi ales de dvs.
Vă rugăm, solicitaţi materialul nostru documentar.

VEB KOMBINAT TECHNISCHES GLAS

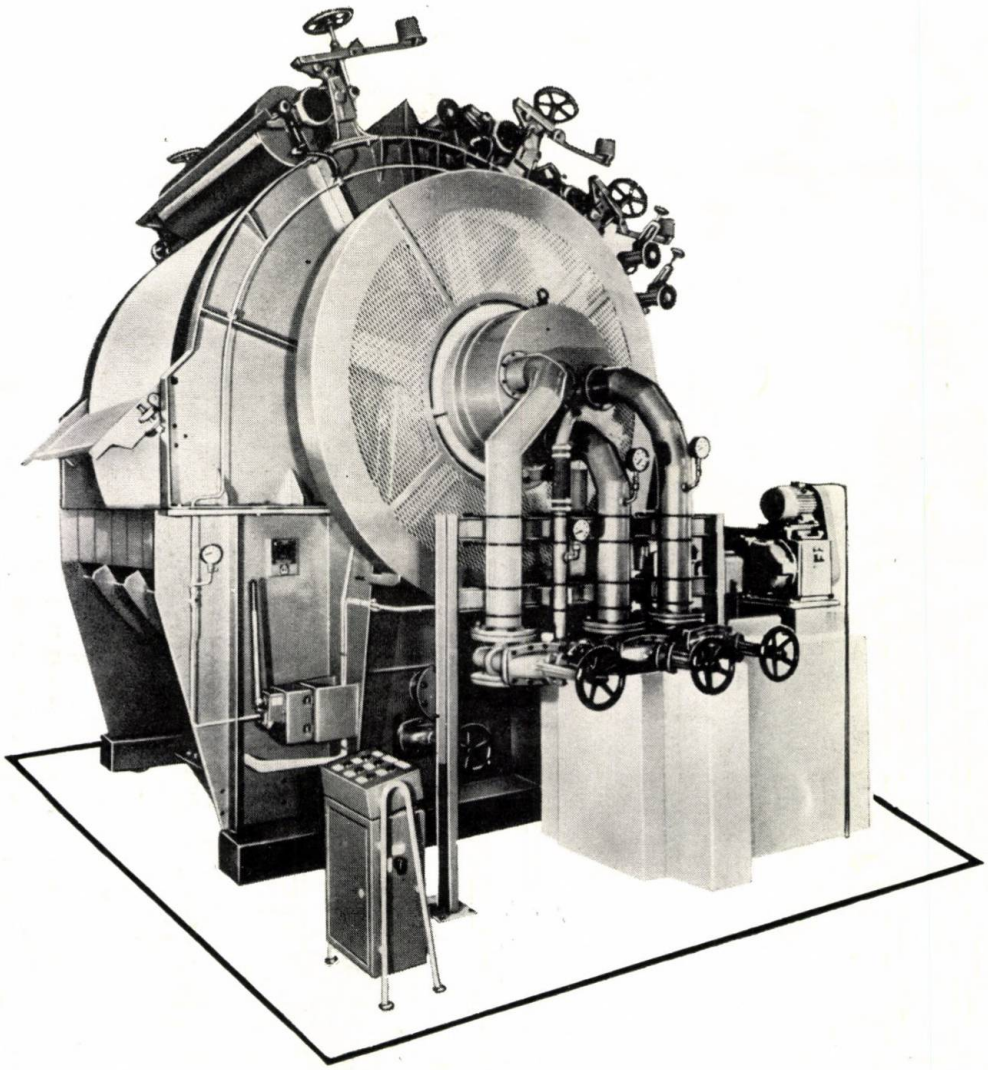


Glas Keramik

Glas Keramik
Volkseigener
Außenhandelsbetrieb der
Deutschen Demokratischen
Republik
DDR - 108 Berlin

PUBLICOM

Prezumţiile noastre se confirmă



Oricît de multiple ar fi procesele de filtrare în industrie, noi le stăpînim. În calitate de specialişti în domeniul SEPARARE-COMPACT-LICHID, găsim soluţii optime în cadrul tehnicii proprii de filtrare, atît prin calcul, cît şi în practică.

De aceea vă putem oferi INSTALAŢII DE FILTRARE, DE CENTRIFUGARE ŞI DE CERNERE pentru toate procedeele de separare. Aceste procedee care au un înalt grad de economicitate sînt factorii care dau instalaţiilor dvs. siguranţă. În felul acesta veţi fi şi mîine competitivi.

Dacă v-aţi plictisit de tehnologii învechite şi costisitoare, folosiţi serviciile noastre. Colaboratorii noştri vă stau la dispoziţie.

VEB Chemieanlagen Stassfurt este partenerul Dvs. pentru o producţie de perspectivă

Informaţii pentru export :

Ambasada R.D. Germane în R.S. România
Secţia comercială/TKB Invest-Export
Bucureşti 59, Str. Compozitorilor nr. 30, Sc. A.

Exportator:

INVEST EXPORT

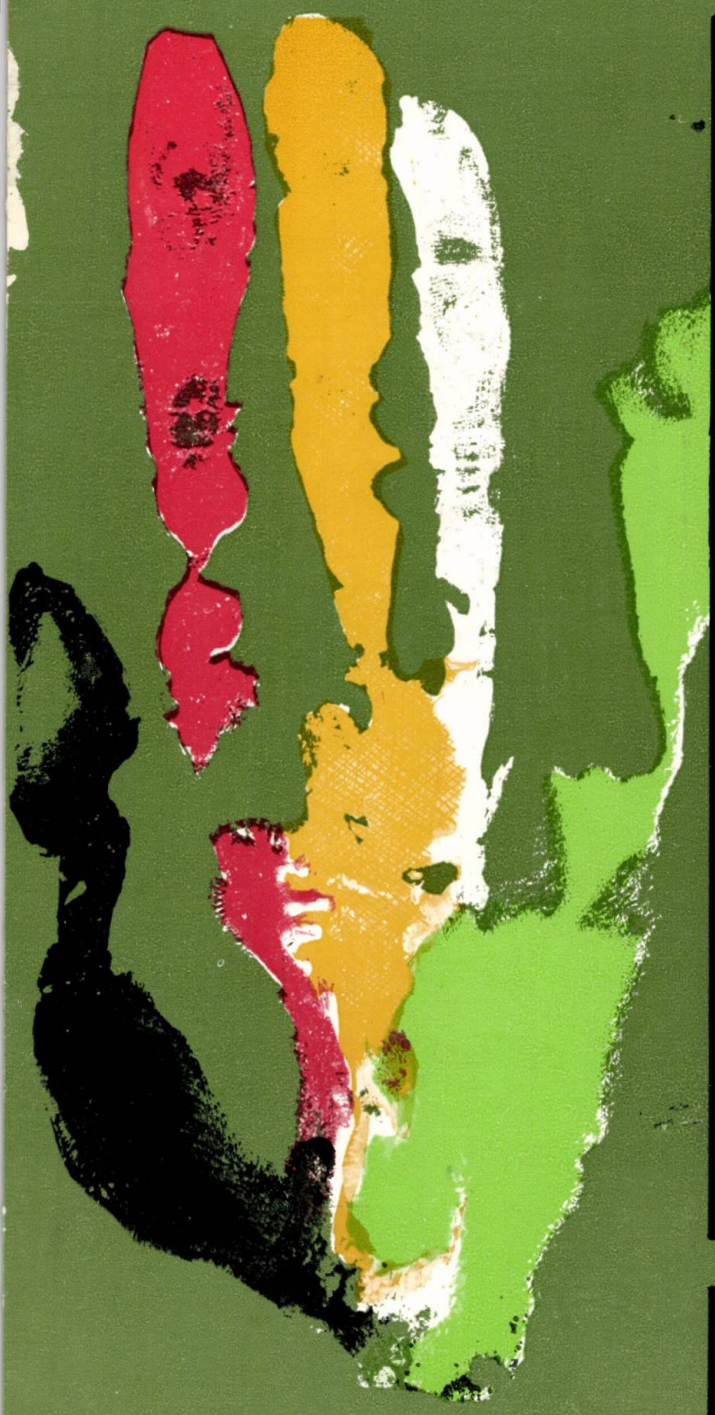
Intreprindere de comerţ exterior a R.D. Germane
108 Berlin Str. Johannes-Dieckmann 7-9
Telegrame: DIAINVESTA, Telex: 0112 695 diaie dd

PUBLICOM

O MÎNĂ DE CULORI?

NU!

O BOGATĂ PALETĂ:



ÎNTREPRINDEREA CHIMICĂ

SINTEZA * ORADEA

Şos. Borşului km. 7

vă oferă

Lacuri şi vopsele pe bază de ulei şi răşini sintetice cu largă utilizare în industrie şi ca bunuri de larg consum:

LINOXIN
DUROL
INOL
IDEAL
DURAX
DERUGINOL

Pigmenţi anorganici de precipitare pe bază de crom, plumb, zinc:

GALBEN DE CROM
VERDE DE CROM
CROMAT DE ZINC
TETRAOXICROMAT DE ZINC
ALBASTRU DE FIER

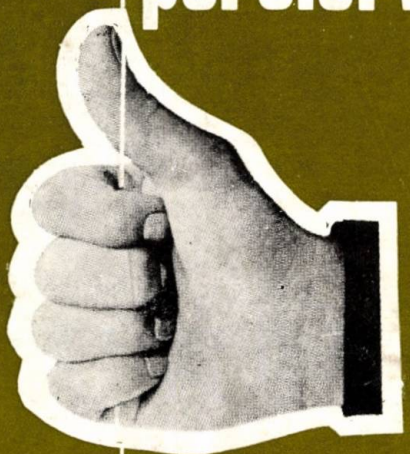
CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE MEDICAMENTE, COSMETICE,
COLORANŢI ŞI LACURI
Bd. Ion Şulea 246, Bucureşti

metalul, lemnul și chiar betonul pot fi protejate împotriva intemperiilor și coroziunii

folosind

emailuri perclorvinilice

cu uscare rapidă



diverse culori

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI
București, Bd. Ion Șulea, 246

Producător:

Intreprinderea de lacuri și vopsele AZUR TIMIȘOARA, Spl. Peneș Curcanul, 3—5
Telefon: 3 07 60 • Telex 01[illegible]